F 1319

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

ANUL III
1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

1

ANUL III

1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

1989

F
1319

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil ; ȘT. MANTEA ; GH. VANCI ; TR. DUMITRESCU ; S. BERCU ; I. CORNEA

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

Budapesti Műszaki Egyetem
Központi Könyvtára
Folyóiratolvasó
330

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de patru ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul III, nr. 1 1958

SUMAR

Pag.

METALURGIE FIZICĂ

TR. DUMITRESCU, V. MEDELEANU, M. NICOLAID şi I. DINU, Fonte silicioase antiacide cu grafit nodular 7

I. CORNEA şi ŞT. ZĂMÎRCĂ, Influenţa tratamentului termic asupra rezistenţei la coroziune a tablelor subţiri de oţel inoxidabil 20—9 cu titan. I. Coroziunea în atmosferă la temperaturi ridicate. . . 19

N. POPESCU, Asupra unei fonte austenitice cu mangan, cu grafit nodular 33

METALURGIE EXTRACTIVĂ

SILVIA DASCĂLU, Contribuţii la studiul influenţei procesului de elaborare asupra naturii şi conţinutului de incluziuni nemetalice din oţel 39

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

D. TOTOESCU şi A. STECLACI, Încercări de valorificare asupra unor minereuri sărace de fier manganoase 53

AL. BRANISKI, Cimenturi metalurgice de bariu 69

C. PANDELESCU, Cercetări în vederea aplicării metodei cu suspensii grele la preconcentrarea unui minereu de sulfuri complexe din R.P.R. 79

NOTE 105

INFORMAŢII 111

RECENZII 117

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome III, nº 1 1958

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

TR. DUMITRESCU, V. MEDELEANU, M. NICOLAID et I. DINU, Fontes siliceuses antiacides, à graphite nodulaire 7

I. CORNEA et ŞT. ZĂMÎRCĂ, Influence du traitement thermique sur la résistance à la corrosion des tôles minces d'acier inoxydable 20—9, au titane. I. La corrosion dans l'atmosphère à des températures élevées 19

N. POPESCU, Une fonte austénitique au manganèse à graphite nodulaire 33

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

SILVIA DASCĂLU, Contribution à l'étude de l'influence du processus d'élaboration sur la nature et la teneur en inclusions non métalliques de l'acier 39

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

D. TOTOESCU et A. STECLACI, Essais de mise en valeur de certains minerais de fer pauvres manganésifères 53

AL. BRANISKI, Ciments métallurgiques de baryum 69

C. PANDELESCU, Recherches en vue de l'application de la méthode de séparation en milieu dense à la préconcentration d'un minerai de sulfures complexes de la R. P. Roumaine. 79

NOTES 105

INFORMATIONS 111

COMPTES RENDUS 117

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том III, № 1 1958

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Т. ДУМИТРЕСКУ, В. МЕДЕЛЯНУ, М. НИКОЛАИД и И. ДИНУ, Кремнеземистые кислотоупорные чугуны с шаровидным графитом 7

И. КОРНЯ и Ш. ЗЭМЫРКЭ, Влияние термической обработки на коррозионеустойчивость тонкой жести из нержавеющей титансодержащей стали 20—9. I. Коррозия в атмосфере при повышенной температуре 19

Н. ПОПЕСКУ, Об аустенитном марганецсодержащем чугуне с шаровидным графитом 33

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

СИЛЬВИЯ ДАСКЭЛУ, К изучению влияния процесса варки на природу и содержание неметаллических включений в стали 39

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Д. ТОТОЕСКУ и А. СТЕКЛАЧ, К вопросу об использовании марганцевых руд с низким содержанием железа 53

А. БРАНИСКИ, Барийсодержащие металлургические цементы . . 69

К. ПАНДЕЛЕСКУ, Исследование применения метода предварительного обогащения в тяжелых средах к руде с комплексными сульфидами РНР 79

ЗАМЕТКИ 105

ИНФОРМАЦИИ 111

РЕЦЕНЗИИ 117

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

FONTE SILICIOASE ANTIACIDE CU GRAFIT NODULAR

DE

TR. DUMITRESCU, V. MEDELEANU, M. NICOLAID și I. DINU

Fontele silicioase antiacide conțin 14—18% Si, 0,3—0,8% C, 0,3—0,8% Mn, maximum 0,1% S și maximum 0,1% P. Pentru scopuri speciale pot conține molibden pînă la 3,5% și nichel 1% [1], [2], [3].

Caracteristica fundamentală a acestor fonte este rezistența deosebit de mare la coroziune în medii lichide și în gaze, la temperatura ambiantă și la cald. Au o rezistență foarte bună la acțiunea acizilor azotic, sulfuric și la acizii organici, în general la orice concentrație și temperatură. De asemenea, în soluțiile saline acide și în apele de mină coroziunea este mică. La acțiunea acidului clorhidric și a alcaliilor rezistă numai în cazul cînd sînt aliate cu nichel și molibden.

Cu toate că au o rezistență excelentă la coroziune într-o mare varietate de medii, utilizarea acestor fonte este mult limitată din cauză că au proprietăți mecanice slabe — rezistența de rupere la tracțiune nu depășește 8 kg/mm² — o fragilitate foarte mare și o sensibilitate la șocuri termice deosebit de pronunțată.

Ca urmare a acestei asociații de proprietăți, rebuturile prin crăparea pieselor în cursul fabricației cît și cazurile de distrugerea pieselor în exploatare sînt foarte numeroase. Astfel sînt lucrări care citează pînă la 80% piese crăpate în timpul fabricației [3].

Un alt dezavantaj important constă în faptul că tehnologia de fabricare prezintă foarte multe dificultăți și necesită condiții și utilaje speciale — cuptor electric, cuptor cu creuzet sau cel puțin cuptor rotativ.

Cele mai multe dificultăți sînt legate de capacitatea mare a fontei silicioase lichide de a absorbi gaze, a căror eliminare în cursul solidificării, atunci cînd se găsesc în proporții mari, produce umflarea pieselor sau cel puțin conduce la obținerea unui material cu porozitate accentuată.

Necesitatea de a obține final un conținut mic de carbon, împlinită fie prin realizarea unei încărcături metalice speciale, fie prin oxidare, impune menținerea băii lichide la o temperatură ridicată și prin aceasta este favorizată absorbția de gaze.

Din motivele arătate, pentru obținerea de piese utilizabile, elaborarea fontei silicioase se face în două etape distincte : prima etapă constă din topirea, alierea și turnarea fontei în lingouri, iar cea de-a doua etapă cuprinde retopirea lingourilor și turnarea pieselor [3].

Obiectul prezentei lucrări

Plecînd de la ideea că în cazul fontelor silicioase valorile scăzute ale proprietăților mecanice sînt determinate, într-o oarecare măsură, în afară de conținutul ridicat în siliciu, de forma și distribuția grafitului, precum și de porozitatea materialului și, pe de altă parte, luînd în considerare efectul favorabil al magneziului asupra proprietăților mecanice și compactității fontelor cenușii obișnuite, prezenta lucrare își propune a stabili, pe cale experimentală, influența tratamentului cu magneziu asupra caracteristicilor fontelor silicioase.

Condițiile de lucru. Topirea și alierea au fost făcute într-un cuptor electric cu arc, cu căptușeala acidă, cu o capacitate de 500 kg. Încărcătura metalică a constat din fontă cenușie cu compoziția : 3,35% C, 2,30% Si, 0,58% Mn, 0,060% S, 0,16% P. Topirea a fost făcută sub zgură neutră, alcătuită din nisip cuarțos, var și bauxită. În timpul alierii zgura a fost diluată și fluidificată cu adaos de nisip cuarțos, bauxită și deșeuri de sticlă. Pentru aliere a fost folosit ferosiliciu cu 75% Si. Pentru a varia conținutul de siliciu alierea a fost făcută în etape, după fiecare adaos de ferosiliciu făcîndu-se o supraîncălzire a băii, pentru omogenizarea ei și pentru compensarea pierderilor de temperatură. În timpul alierii și turnării, în ceea ce privește temperatura, nu au fost luate precauțiuni speciale pentru preîntîmpinarea unui conținut excesiv de gaze în baia lichidă, în scopul de a scoate mai bine în evidență efectul magneziului asupra calității fontei silicioase.

Inocularea cu magneziu a fost făcută la temperatura de 1400—1450°C, pe cantități de aproximativ 80 kg fontă, cu magneziu metalic, în proporție de 0,7%. Inocularea cu magneziu a fost făcută cu un clopot cu perforații laterale, în interiorul unei cabine metalice, amenajată special. Pentru modificare a fost folosit ferosiliciu cu 75% Si, în proporție de 0,3%.

Au fost turnate epruvete cilindrice pentru încercările mecanice și încercările de coroziune. Turnarea a fost făcută în sifon, în forme de nisip, bine uscate. Temperatura de turnare a variat între 1300—1400°C.

După dezbatere, epruvetele au fost recoapte la 950°C, timp de trei ore, cu răcire în cuptor închis, pentru eliminarea tensiunilor interne.

Compozițiile chimice. În tabela 1 sînt cuprinse compozițiile chimice ale epruvetelor turnate. Epruvetele din fontă tratată cu magneziu sînt numerotate de la 1 la 7, iar cele din fontă netratată de la 8 la 12.

Conținutul în siliciu variază între 9,24—23,90% în cazul fontelor tratate cu magneziu și între 8,15—22,80% pentru fontele fără magneziu.

Conținutul în magneziu este ridicat variind între 0,17 și 0,29%. Creșterea are loc, după cum este normal, în același sens cu mărirea conținutului în siliciu.

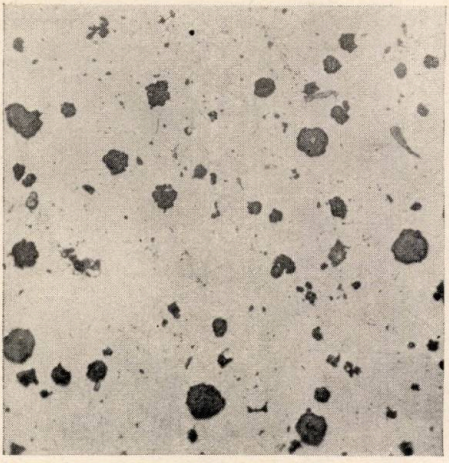


Fig. 1. — Microstructura fontei 1. Nodule de grafit. × 100; fără atac.

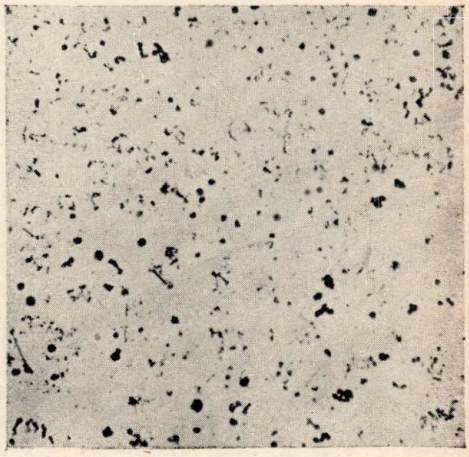


Fig. 2. — Microstructura fontei 2. Nodule de grafit. × 100; fără atac.

Fig. 3. — Microstructura fontei 3. Nodule mici de grafit în rețea eutectică și nodule mari în ochiurile rețelei. × 100; fără atac.

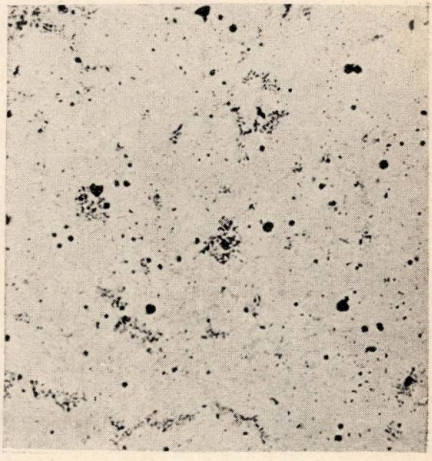


Fig. 4. — Microstructura fontei 5. Nodule mici de grafit în rețea eutectică alături de nodule mari în ochiurile rețelei și cristale de compus, Fe_3Si_2. × 100; fără atac.

Tr. Dumitrescu, V. Medeleanu, M. Nicolaid și I. Dinu — *Studii și cercetări de metalurgie, 1, 1958.*

Conținutul în carbon al fontelor tratate cu magneziu scade de la 2,20 la 0,42%, iar al fontelor silicioase simple de la 2,62 la 0,90%. Pentru conținuturi în siliciu apropiate în valoare, conținutul în carbon al fontelor

Tabela 1

Compozițiile chimice

Nr.	C	Si	Mn	S	P	Mg	Obs.
1	2,20	9,24	0,56	urme	0,15	0,170	fonte tratate cu magneziu
2	1,70	12,92	—	,,	—	0,245	
3	1,50	14,22	—	,,	—	0,250	
4	0,91	15,77	—	,,	—	0,240	
5	0,57	16,26	—	,,	—	0,280	
6	0,44	17,64	—	,,	—	0,275	
7	0,42	23,90	—	,,	—	0,290	
8	2,62	8,15	—	0,08	—	lipsă	fonte fără magneziu
9	2,40	10,28	—	—	—	,,	
10	2,20	13,38	—	—	—	,,	
11	1,14	17,55	—	—	—	,,	
12	0,90	22,80	—	—	—	,,	

cu magneziu este cu mult mai mic decît al fontelor fără magneziu. Acest fapt îl atribuim micșorării solubilității carbonului în fonta lichidă ca urmare a prezenței magneziului în proporție mare. Micșorarea solubilității carbonului în fontă în prezența magneziului este un fenomen cunoscut, însă, în cazul fontelor cu siliciu și magneziu în limite obișnuite, se manifestă într-o măsură cu mult mai mică.

Microstructurile. Studiul microstructural a fost făcut pe eșantioane scoase atît din epruvetele destinate încercărilor de coroziune cît și din epruvetele pentru încercări mecanice.

Cîteva din microstructurile epruvetelor din fontă silicioasă tratată cu magneziu sînt arătate în figurile 1—4. Carbonul se găsește sub formă de nodule de grafit, a căror mărime scade cu creșterea conținutului în siliciu. În majoritatea cazurilor, în aceeași microstructură se găsesc nodule cu dimensiuni mari, cu distribuție uniformă, și nodule cu dimensiuni mici cu distribuție interdendritică. Existența acestor nodule cu dimensiuni și distribuție diferită sugerează că formarea lor a luat naștere în etape diferite și anume este de presupus că nodulele de dimensiuni mai mari au luat naștere în etapa preeutectică, ceea ce este posibil datorită conținutului ridicat de siliciu, iar nodulele mici au luat naștere în cursul solidificării eutectice. Această ipoteză este întărită și de faptul că nodulele mari și cu distribuție uniformă sînt înglobate în interiorul rețelei interdendritice, formate din lichidul eutectic.

Structura de bază a epruvetelor 1—4 constă din cristale de soluție solidă Fe—Si, iar aceea a epruvetelor 5—7 constă din cristale de soluție solidă Fe—Si și din cristale de compus Fe_3Si_2.

Din punct de vedere macrostructural epruvetele au fost compacte, iar în spărtură a avut un aspect grăunţos grosolan.

Microstructurile epruvetelor din fontă silicioasă fără magneziu constau din lamele şi plăci de grafit, a căror mărime scade cu creşterea conţinutului în siliciu, şi din cristale de soluţie solidă FeSi. În microstructurile epruvetelor 11 şi 12 apare în plus compusul Fe_3Si_2.

Din punct de vedere macrostructural epruvetele au avut o porozitate accentuată, iar în spărtură au avut un aspect radial, fin grăunţos.

Proprietăţile mecanice

Duritatea. A fost determinată duritatea Rockwell pe epruvete cilindrice cu diametrul de 30 mm şi înălţimea 25 mm.

Rezultatele obţinute, exprimate în unităţi Brinell, sînt cuprinse în tabela 2 şi în figura 5.

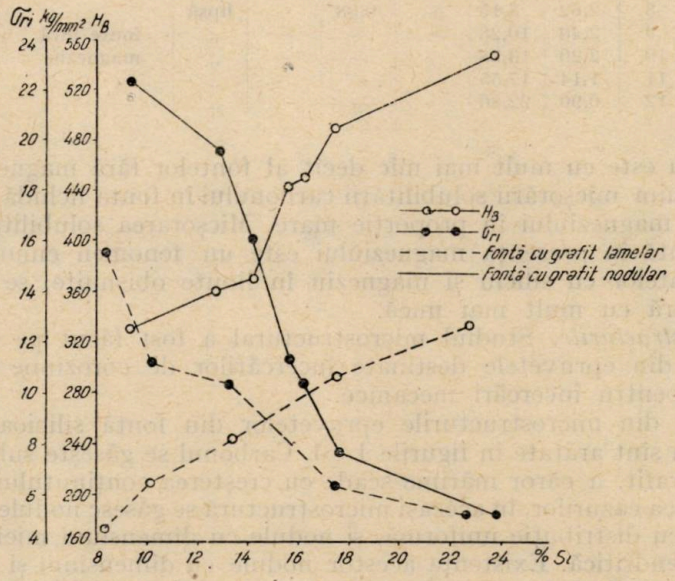


Fig. 5. — Duritatea şi rezistenţa la încovoiere a fontelor silicioase antiacide cu grafit nodular şi grafit lamelar.

Din examinarea diagramei din figura 5 şi a datelor cuprinse în tabela 2 reiese că duritatea fontelor silicioase cu grafit nodular este cu mult mai mare decît a fontelor silicioase cu grafit lamelar. Astfel, pentru aproximativ acelaşi conţinut în siliciu fonta nr. 6 are o duritate de 1,8 ori mai mare decît fonta nr. 11.

Este de remarcat că această creştere a durităţii, ca urmare a prezenţei magneziului şi corespunzător a formei grafitului şi compactităţii structurale,

este cam de același ordin de mărime ca și în cazul inoculării cu magneziu a fontelor cenușii cu conținut în siliciu în limite curente.

Tabela 2

Duritatea fontelor silicioase

Calitatea fontei	Fonte silicioase cu grafit nodular							Fonte silicioase cu grafit lamelar				
Simbolul epruvetelor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si %	9,24	12,92	14,22	15,77	16,26	17,64	23,90	8,15	10,28	13,38	17,55	22,80
Duritatea HB	335	360	370	445	450	490	545	175	210	245	295	335

Rezistența de rupere la încovoiere

Pentru determinarea rezistenței de rupere la încovoiere au fost folosite epruvete brute de turnare, cu diametrul de 30 mm și lungimea utilă de 300 mm, de tipul A_2, după STAS 1660—50.

Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabela 3, iar modul de variație a rezistenței în funcție de conținutul în siliciu este ilustrat în figura 5.

Tabela 3

Valorile rezistenței de rupere la încovoiere

Calitatea fontei	Fonte silicioase cu grafit nodular							Fonte silicioase cu grafit lamelar				
Simbolul epruvetelor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Conținutul în siliciu	9,24	12,92	14,22	15,77	16,26	17,64	23,90	8,15	10,28	13,38	17,55	22,80
σ_{ri} kg/mm²	22,30	19,40	16,00	11,20	10,60	7,70	5,00	15,40	11,00	10,30	6,30	5,00

Din examinarea rezultatelor obținute rezultă că rezistența de rupere la încovoiere a fontelor silicioase cu grafit nodular este mai mare decît aceea a fontelor silicioase cu grafit lamelar. Influența favorabilă a magneziului,

respectiv a formei grafitului și a compactității structurale, devine din ce în ce mai mică pe măsură ce conținutul de siliciu crește, fiind contracarată de acțiunea negativă a acestuia.

Capacitatea de prelucrare

A fost determinată capacitatea de prelucrare prin așchiere la strung, la o viteză de tăiere de 95 rot/min, folosind cuțit cu pastile Widia. Unghiurile de ascuțire a cuțitului și poziția lui au fost normale. Determinările au fost efectuate prin tăierea unor epruvete cu diametrul de 30 mm.

Tabela 4

Capacitatea de prelucrare

Calitatea fontei	Fonte silicioase cu grafit nodular							Fonte silicioase cu grafit lamelar				
Simbolul epruvetelor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Conținutul în siliciu	9,24	12,92	14,22	15,77	16,26	17,64	23,90	8,15	10,28	13,38	17,55	22,80
Durata de tăiere în minute	2'10''	2'44''	4'51''	5'40''	7'35''	7'15''	10'47''	2'45''	3'35''	3'35''	3'27''	4'42''

Rezultatele obținute, cuprinse în tabela 4, arată că fontele silicioase cu grafit nodular se prelucrează cu mult mai greu decît fontele silicioase cu grafit lamelar, durata de tăiere pentru fontele cu mult siliciu fiind aproape dublă.

Valorile mai ridicate ale capacității de prelucrare a fontelor silicioase cu grafit lamelar sînt consecința pe de o parte a conținutului mai ridicat în grafit, iar pe de altă parte a faptului că materialul se sfărîmițează sub acțiunea cuțitului, ca urmare a fragilității și porozității.

Aspectul suprafețelor de tăiere a epruvetelor din fontă cu grafit nodular este cu mult mai bun decît al fontelor cu grafit lamelar, ceea ce ilustrează o dată mai mult deosebirea între gradul de compactitate a celor două calități de fonte.

Rezistența la coroziune

Pentru încercările de coroziune au fost întrebuințate epruvete cilindrice cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 15 mm, cu suprafețele șlefuite. Epruvetele au fost degresate într-o soluție acidă, în benzină și în alcool.

Mediile de coroziune întrebuințate au fost : acid azotic 20%, la temperatura de fierbere (105°C), acid sulfuric 30% la temperatura de fierbere (100°C) și acid clorhidric 10% la temperatura de fierbere (110°C).

Celula de lucru, constînd dintr-un pahar Erlenmayer la care s-a montat un refrigerent în spirală, a permis menținerea concentrației mediului constantă pe toată durata experimentării.

Durata de experimentare a fost de 120 ore de la intrarea în fierbere a mediului.

Rezultatele încercărilor sînt cuprinse și ilustrate în tabela 5 și în figurile 6—8.

Tabela 5

Rezultatele încercărilor de coroziune

Fonte silicioase cu grafit nodular					Fonte silicioase cu grafit lamelar				
Simb. epruv.	Conț. în siliciu %	Pierderile în greutate g/m² și oră			Simb. epruv.	Conț. în siliciu %	Pierderile în greutate g/m² și oră		
		HNO_3 20% 105°C	H_2SO_4 30% 108°C	HCl 10% 110°C			HNO_3 20% 105°C	H_2SO_4 30% 108°C	HCl 10% 110°C
1	9,24	48	117	31,50	8	8,15	780	2022	35,90
2	12,92	5	3,40	26,30	9	10,28	430	1835	31,00
3	14,22	0,46	1,45	23,70	10	13,38	167	1235	26,90
4	15,77	0,20	0,42	13,30					
5	16,26	0,16	0,24	9,60	11	17,55	4	10,9	17,90
6	17,64	0,14	0,20	8,50					
7	23,90	0,04	0,07	8,00	12	22,80	0,23	0,32	15,00

Din analiza rezultatelor obținute rezultă că fontele silicioase cu grafit nodular au o rezistență la coroziune, în toate cele trei medii studiate, cu mult mai mare decît fontele silicioase cu grafit lamelar. Rezultă de asemenea că tratamentul cu magneziu are ca efect și extinderea intervalului de rezistență mare la coroziune către conținuturi mai mici în siliciu. Astfel fonta silicioasă cu grafit nodular cu 12,92% siliciu prezintă o rezistență la coroziune practic egală cu aceea a fontei silicioase cu grafit lamelar cu 17,55% siliciu.

Din examinarea figurilor 6—8 reiese că rezistența la coroziune a fontelor silicioase cu grafit nodular crește rapid pînă la 16% siliciu, iar pentru conținuturi mai mari creșterea este puțin sensibilă. În cazul fontelor cu grafit lamelar schimbarea bruscă de alură a curbelor are loc la 17,55% Si, însă deoarece ne lipsesc date în intervalul 13,38—17,55% Si, este de presupus că modificarea în modul de variație a rezistenței la coroziune are loc tot la același conținut în siliciu.

Superioritatea fontelor silicioase cu grafit nodular față de fontele silicioase cu grafit lamelar, în ceea ce privește rezistența la coroziune, trebuie atribuită, pe de o parte, formei grafitului și compactității materialului, iar pe de altă parte, în condițiile prezentei lucrări, conținutului mai mic în grafit.

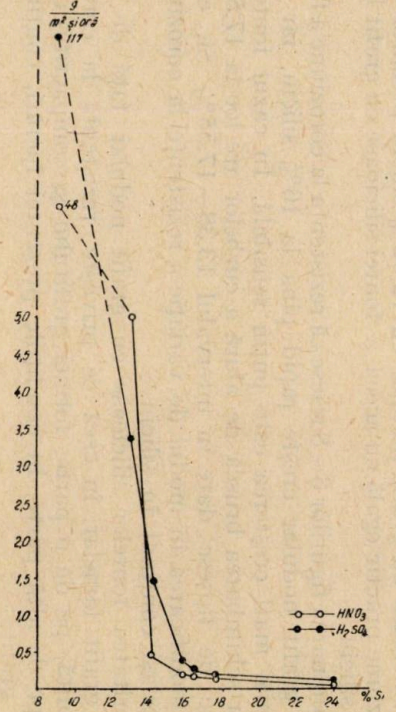


Fig. 6.— Rezistența la coroziune în HNO_3 și H_2SO_4 a fontelor silicioase antiacide cu grafit nodular,

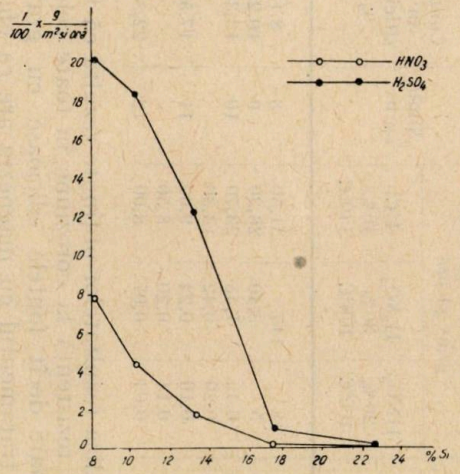


Fig. 7. — Rezistența la coroziune în HNO_3 și H_2SO_4 a fontelor silicioase antiacide cu grafit lamelar,

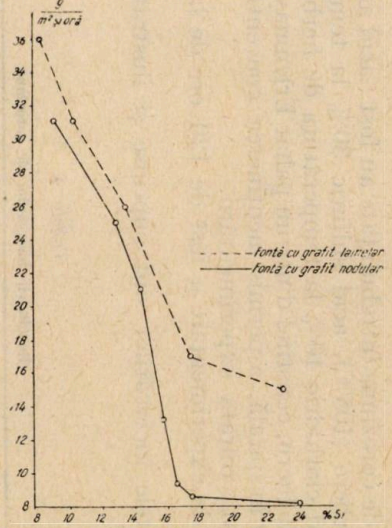


Fig. 8. — Rezistența la coroziune în HCl a fontelor silicioase antiacide cu grafit nodular și lamelar,

CONCLUZII

În urma studiului comparativ al fontelor silicioase cu grafit lamelar și grafit nodular, prezenta lucrare stabilește, pe bază experimentală, următoarele concluzii :

1. Tratamentul cu magneziu al fontei silicioase contribuie la obținerea unui material cu conținut mic de carbon, în general în limitele prescrise de standardele pentru fontele silicioase antiacide, fără a fi necesare măsuri speciale la alcătuirea încărcăturii metalice și fără decarburare în timpul elaborării.

2. Tratamentul cu magneziu micșorează conținutul în gaze și prin aceasta îmbunătățește într-o mare măsură compactitatea materialului. Această concluzie a fost verificată și prin turnare de piese și anume prin turnarea de bai de decapare și robineți pentru instalații chimice.

3. Proprietățile mecanice ale fontelor silicioase sînt îmbunătățite în urma inoculării fontei cu magneziu.

4. Capacitatea de prelucrare a fontelor silicioase cu grafit nodular, este mai mică decît a fontelor silicioase cu grafit lamelar, însă aspectul suprafețelor este cu mult mai bun.

5. Fontele silicioase cu grafit nodular au o rezistență la coroziune cu mult mai bună decît aceea a fontelor silicioase cu grafit lamelar.

6. În cazul fontelor silicioase cu grafit nodular domeniul de rezistență mare la coroziune se extinde către conținuturi în siliciu mai mici decît limita obișnuită în cazul fontelor silicioase cu grafit lamelar, ceea ce contribuie la realizarea unei îmbinări mai favorabile a rezistenței la coroziune și a proprietăților mecanice și corespunzător la o mai bună comportare a pieselor în exploatare.

КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ КИСЛОТОУПОРНЫЕ ЧУГУНЫ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Исходя из того, что механические свойства кислотоупорных кремнеземистых чугунов могут быть улучшены путем увеличения плотности материала и изменения формы и распределения графита, авторы изучили влияние добавок магния на качество этих чугунов.

При изучении были сравнены микроструктуры, твердость, сопротивления разрыву при изгибе, обрабатываемость и коррозиеустойчивость чугунов с пластинчатым и шаровидным графитом, содержащих 8 — 24% кремния.

Испытания на коррозиеустойчивость были проведены в 20% азотной кислоте, 30% серной кислоте и 10% хлористоводородной кислоте при температурах кипения на протяжении 120 часов.

Выводы подтверждают, что присадки магния, улучшая плотность материала и видоизменяя форму и распределение графита, приводят

к повышению числовых значений сопротивлений разрыву при изгибе и заметному улучшению антикоррозийных свойств. В случае чугунов с шаровидным графитом имеет место расширение области повышенного сопротивления коррозии в сторону содержаний кремния, меньших, чем обычный предел в случае кремнеземистых чугунов с пластинчатым графитом. Зато кремнеземлистые чугуны с шаровидным графитом обладают большей твердостью и меньшей обрабатываемостью резанием, чем чугуны с пластинчатым графитом.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура чугуна 1. Без травления. Шарики графита. 100 ×.
Рис. 2. — Микроструктура чугуна 2. Без травления. Шарики графита. 100 ×.
Рис. 3. — Микроструктура чугуна 3. Без травления. Небольшой шаровидный графит, включенный в эвтектической сетке, и крупные шаровидные включения графита в середине ячеек эвтектики. 100 ×.
Рис. 4. — Микроструктура чугуна 5. Без травления. Небольшой шаровидный графит, включенный в эвтектической сетке, крупные шаровидные включения графита в середине ячеек эвтектики и кристаллы соединения Fe_3Si_2 100 ×.
Рис. 5. — Твердость и сопротивляемость изгибу кислотоупорных кремнеземлистых чугунов с шаровидным и пластинчатым графитом.
Рис. 6. — Коррозиеустойчивость в HNO_3 и H_2SO_4 кислотоупорных кремнеземистых чугунов с шаровидным графитом.
Рис. 7. — Коррозиеустойчивость в HNO_3 и H_2SO_4 кислотоупорных кремнеземлистых чугунов с пластинчатым графитом.
Рис. 8. — Коррозиеустойчивость в HCl кислотоупорных кремнеземистых чугунов с шаровидным и пластинчатым графитом.

FONTES SILICEUSES ANTIACIDES, À GRAPHITE NODULAIRE

RÉSUMÉ

Partant de l'idée que les propriétés mécaniques des fontes siliceuses antiacides peuvent être améliorées par l'accroissement de la compacité du matériel et par la modification de la forme et de la distribution du graphite, les auteurs ont étudié l'influence du traitement au magnésium sur la qualité de ces fontes.

Ils ont procédé à l'étude comparée des microstructures, de la dureté, de la résistance à la rupture par flexion, des qualités d'usinage et de la résistance à la corrosion, pour des fontes à graphite lamellaire et à graphite nodulaire, ayant une teneur en silicium de 8 à 24%.

Les essais de corrosion ont été exécutés à l'aide de l'acide nitrique à 20%, de l'acide sulfurique à 30% et de l'acide chlorhydrique à 10%, à la température d'ébullition, 120 heures durant.

Les conclusions établissent que le traitement au magnésium améliore la compacité du matériel et modifie la distribution du graphite, ce qui a pour effet d'élever les valeurs numériques de la résistance à la rupture par flexion et d'accroître d'une façon appréciable la résistance à la corrosion. Dans le cas des fontes à graphite nodulaire, il se produit également une extension du domaine des hautes résistences à la corrosion, vers des teneurs

en silicium inférieures à la limite habituelle lorsqu'il s'agit de fontes siliceuses à graphite lamellaire. Les fontes siliceuses à graphite nodulaire ont toutefois une plus grande dureté et, par conséquent, se prêtent moins à l'usinage que les fontes à graphite lamellaire.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure de la fonte 1. Nodules de graphite. Gross. 100 × ; sans attaque.
Fig. 2. — Microstructure de la fonte 2. Nodules de graphite. Gross. 100 × ; sans attaque.
Fig. 3. — Microstructure de la fonte 3. Petits nodules de graphite dans le réseau eutectique et gros nodules dans les mailles du réseau. Gross. 100 × ; sans attaque.
Fig. 4. — Microstructure de la fonte 5. Petits nodules de graphite dans le réseau eutectique à côté de gros nodules dans les mailles du réseau et cristaux du composé Fe_3Si_2. Gross. 100 × ; sans attaque.
Fig. 5. — Dureté et résistance à la flexion des fontes siliceuses antiacides, à graphite nodulaire et à graphite lamellaire.
Fig. 6. — Résistance à la corrosion, en HNO_3 et H_2SO_4, des fontes siliceuses antiacides, à graphite nodulaire.
Fig. 7. — Résistance à la corrosion, en HNO_3 et H_2SO_4, des fontes siliceuses antiacides, à graphite lamellaire.
Fig. 8. — Résistance à la corrosion, en HCl, des fontes siliceuses antiacides, à graphite nodulaire et graphite lamellaire.

BIBLIOGRAFIE

1. R. I. HIGGINS. *The Corrosion of Cast Iron.* The British Cast Iron Research Association, **6**, 4, 165—177 (1956).
2. C. I. VASEENKO. *Piese turnate din aliaje rezistente la agenți chimici.* I.D.T., București (1951).
3. — *Fontes à haute teneur en silicium.* Fonderie, **102**, 4054—4055 (1954).

INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A TABLELOR SUBȚIRI DE OȚEL INOXIDABIL 20—9 CU TITAN

I. COROZIUNEA ÎN ATMOSFERĂ LA TEMPERATURI RIDICATE

DE

I. CORNEA și ȘT. ZĂMÎRCĂ

Oțelurile cu un conținut mare de crom și nichel au căpătat în ultima vreme o utilizare tot mai largă. Faptul se explică atît prin proprietățile mecanice remarcabile pe care le au aceste materiale la temperaturi obișnuite și pe care le păstrează și la cele ridicate, cît și prin deosebita lor rezistență la coroziune. Folosirea în industrii și mijloace de transport a unor medii foarte agresive, la temperaturi tot mai ridicate, a dus la necesitatea utilizării unor aliaje capabile de a face față unor condiții severe de atac.

Oțelurile din clasa celor cu 18% Cr și 8% Ni sînt dintre cele mai întrebuințate în acest scop. Interesul crescînd, pe care industria îl manifestă față de aceste aliaje, este explicat prin rezistența lor mare atît față de coroziunea diferitelor medii agresive lichide (utilizări în industria chimică, petroliferă, alimentară) cît și față de cea a gazelor la temperaturi ridicate (utilizări în aviație și industria petroliferă).

Problema inoxidabilității acestor oțeluri a constituit și constituie încă un vast domeniu de investigație.

În ansamblu, oțelurile cu mare conținut de crom și nichel rezistă la două moduri de coroziune : chimică, în gaze la temperaturi ridicate și electrochimică — în diferite soluții de electroliți.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem efectul tratamentului termic asupra variației rezistenței la coroziunea gazoasă și electrochimică a unor table subțiri de oțel inoxidabil cu titan.

În încercările noastre am folosit eșantioane de tablă subțire — 0,96 mm — de oțel avînd elementele însoțitoare în următoarele cantități

C = 0,12%	Cr = 20,11%
Mn = 0,8%	Ni = 9,77%
Si = 1,55%	Ti = 0,27%

1. Studiul și pregătirea probelor pentru încercări

Oțelul a fost livrat ca tablă nedecapată și netratată termic. Pentru a fi utilizat, materialul a trebuit să fie adus într-o stare similară celei pe care o are la folosirea sa în industrie. Au fost făcute cîteva încercări pentru stabilirea drumului celui mai favorabil, care trebuie urmat : decapare, tratament termic și apoi din nou decapare, sau ceea ce ar părea mai economic : întîi tratamentul termic al tablei în starea de livrare — acoperită de oxid — și apoi o singură decapare care să fie și cea finală. Deși ar părea preferabilă, cel puțin din punct de vedere economic, această a doua cale nu poate da rezultate mulțumitoare. Într-adevăr, oxidul sau mai bine-zis stratul de oxizi complecși, formați la suprafața metalului, în decursul încălzirilor pentru laminare este de la început foarte aderent și greu de îndepărtat. În urma tratamentului termic însă — călire de la o temperatură ridicată, în jur de 1100°C — coeziunea sa față de metal crește cu mult, înlăturarea lui se face anevoie, iar suprafața obținută nu are un aspect mulțumitor.

Experiențele noastre au arătat importanța unei decapări îngrijite înainte de tratamentul termic pentru ca apoi, după călire, oțelul să fie decapat din nou. Procedeul, deși mai lung și mai costisitor, este singurul care poate asigura o calitate mulțumitoare a suprafeței, un aspect frumos și mai ales calități superioare de rezistență la coroziune ale acesteia.

În urma unei serii de încercări, prin adaptarea și modificarea unor rețete cunoscute s-a putut stabili că rezultatele cele mai favorabile la decapare se obțin cu următoarele soluții utilizate consecutiv :

I. 12 H_2SO_4 (98%)	II. 20% HNO_3
3% NaCl	1% HF
1000 ml H_2O	1% HCl
temperatura 60—70°C	temperatura 65—70°C
timp 20—30′	timp 5—6′

După tratamentul termic de călire s-a făcut din nou o decapare folosind însă numai soluția a doua cu timpul de reacție 1 minut.

Studiul microscopic al acestei table de oțel refractar ne arată următoarele : structura sa este în mare măsură austenitică, avînd însă un conținut important de ferită — pusă în evidență sub forma unor benzi în direcția laminării și care se atacă puternic înnegrindu-se atunci cînd folosim reactivii uzuali pentru evidențierea structurii austenitice. În cazul nostru atacul s-a făcut cu o soluție conținînd

HCl 5 ml
acid picric 1 g
alcool etilic 100 ml

Pentru a preciza natura constituentului despre care am amintit mai sus, s-a mai folosit și următorul reactiv, a cărui acțiune este specifică, el colorînd în mod distinctiv ferita în galben

$K_3Fe(CN)_6$ — 30 g
NaOH — 30 g
H_2O — 60 ml, la fierbere

Apariția feritei este explicabilă în primul rînd prin însăși compoziția chimică. Dacă ținem seama de formulele lui Schaeffler [1] în care elementele sînt grupate după proprietatea lor de a fi alfa- sau gamagene

$$\text{Ni total\%} = \text{Ni\%} + 30\text{C\%} + 0{,}5\ \text{Mn\%}$$
$$\text{Cr total\%} = \text{Cr\%} + 1{,}5\ \text{Si\%} + 0{,}5\ \text{Ti\%}$$

și în care dacă facem înlocuirile

$$\text{Ni total\%} = 9{,}77 + 0{,}12 \times 30 + 0{,}8 \times 0{,}5 = 13{,}77$$
$$\text{Cr total\%} = 20{,}11 + 1{,}55 \times 1{,}5 + 0{,}27 \times 0{,}5 = 22{,}57$$

rezultă că oțelul considerat corespunde unuia aliat cu

22,5% Cr, 13,7% Ni.

Consultînd diagrama din figura 1 reiese că tabla pe care am folosit-o în cercetările noastre va avea chiar din pricina compoziției sale o oarecare cantitate de ferită. Pe de altă parte, este neîndoielnic că ecruisajul mare, avînd drept urmare tensiuni interne puternice, contribuie la precipitarea unei cantități sporite de ferită [2].

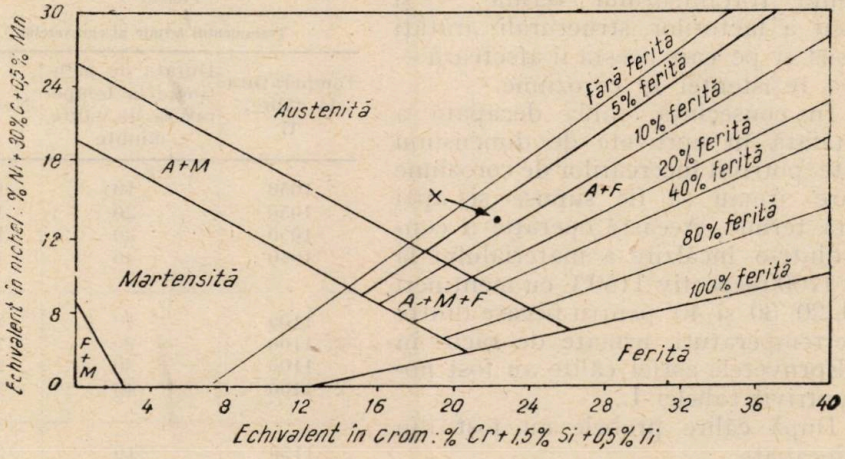


Fig. 1. — Diagrama structurală a oțelurilor inoxidabile (după A. L. Schaeffler).

În afara acestor doi constituenți principali, austenita și ferita, structura oțelului mai cuprinde și carburi de crom și de titan.

2. Tratamentul termic

Pentru eliminarea feritei, a ecruisajului provenit de la laminare, precum și pentru dizolvarea carburilor de crom ce se găsesc în echilibru cu austenita la temperatura ambiantă, în scopul obținerii unei structuri pur austenitice, oțelul a fost supus unui tratament de călire de la 1050—1150°C cu răcire în apă.

Din pricina conținutului relativ mare de ferită precum și a ecruisajului prea puternic, pentru a obține în acest caz o structură austenitică omogenă este necesar un tratament termic mai brutal decît cel prescris în mod curent [3].

În genere temperaturile de călire prea ridicate precum și menținerile îndelungate la aceste temperaturi, provocînd o creștere a grăunților și uneori favorizînd ulterioare coroziuni intercristaline, nu sînt de dorit în utilizările practice. Cum în cazul nostru, pentru care omogeneizarea necesară decurge destul de greu, ele sînt necesare, trebuie găsită temperatura și durata potrivită, pentru care structura, suficient de omogenă, mulțumitoare deci din punct de vedere al proprietăților mecanice, să ofere un maxim de însușiri de rezistență la coroziune. O parte a încercărilor noastre au căutat să stabilească, ținînd seama de considerentele prezentate mai sus, tocmai aceste condiții necesare în utilizarea tehnică a tablelor inoxidabile.

Folosind pentru tratamentul de călire temperaturi diferite și timpi de menținere variabili am putut obține eșantioane cu structuri în care variază cantitatea de ferită, gradul de ecruisare precum și mărimea grăunților cristalini. Aceste eșantioane au fost ulterior, supuse unor încercări la coroziune, studiindu-se în modul acesta influența tratamentului termic, — și implicit a factorilor structurali arătați mai sus și pe care acesta îi afectează — asupra rezistenței la coroziune.

Tabela 1

Tratamentul termic al epruvetelor

Temperatura de călire, °C	Durata de menținere la temperatura de călire, minute	Notație
1050	10	1 A
1050	20	1 B
1050	30	1 C
1050	40	1 D
1100	10	2 A
1100	20	2 B
1100	30	2 C
1100	40	2 D
1150	10	3 A
1150	20	3 B
1150	30	3 C
1150	40	3 D

În consecință, tabla decapată a fost tăiată în epruvete de dimensiuni diferite, potrivit încercărilor de coroziune la care urmau să fie supuse și apoi tratată termic. Această operație a constat dintr-o încălzire a materialului la 1050, 1100 respectiv 1150°C cu mențineri de 10, 20, 30 și 40′ pentru fiecare dintre aceste temperaturi, urmate de răciri în apă. Epruvetele astfel călite au fost notate potrivit tabelei 1.

După călire probele au fost din nou decapate.

Structura acestor probe este arătată în micrografiile din figurile 2—12, în care se observă micșorarea cantității de ferită o dată cu creșterea temperaturii și a duratei de menținere la călire. În micrografiile luate la măriri mai mari — × 500 — (fig. 13, 14 și

Fig. 2

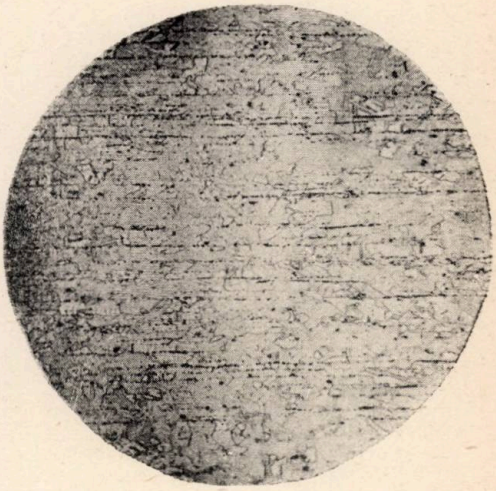


Fig. 3

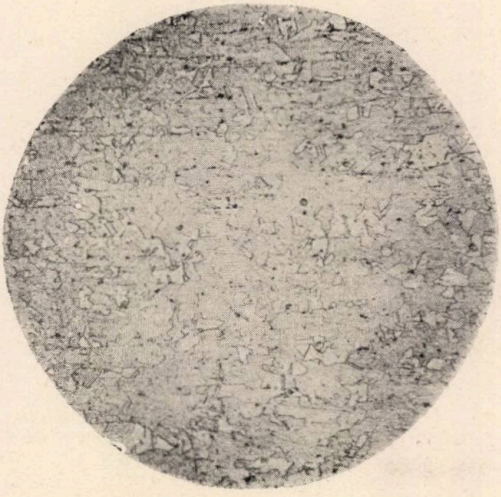


Fig. 4

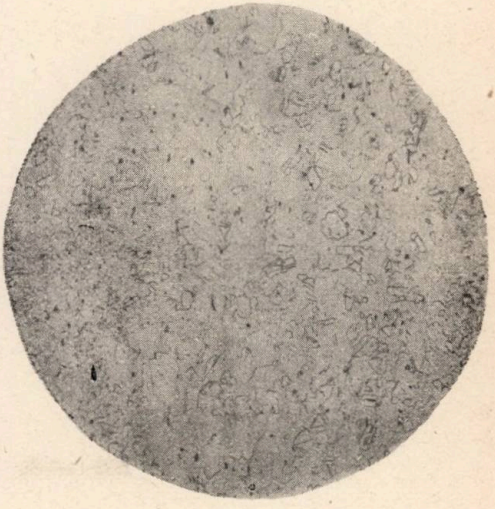


Fig. 5

Microstructurile eşantioanelor de oţel inoxidabil călite de la 1050°C cu timpi de menţinere: 10′ (fig. 2); 20′ (fig 3); 30′ (fig. 4); 40′ (fig 5).

Se observă scăderea cantităţii de ferită şi o uşoară creştere a grăunţilor. Atac acid picric, × 100.

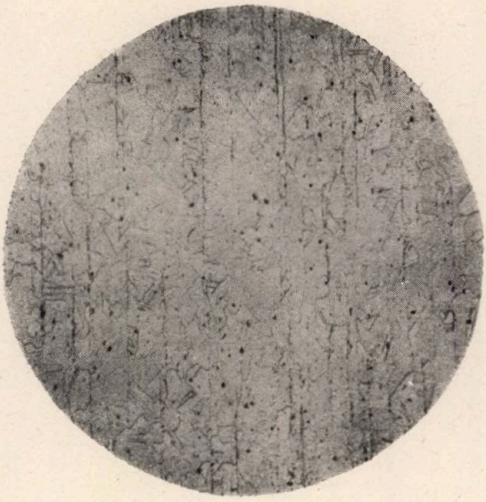


Fig. 6

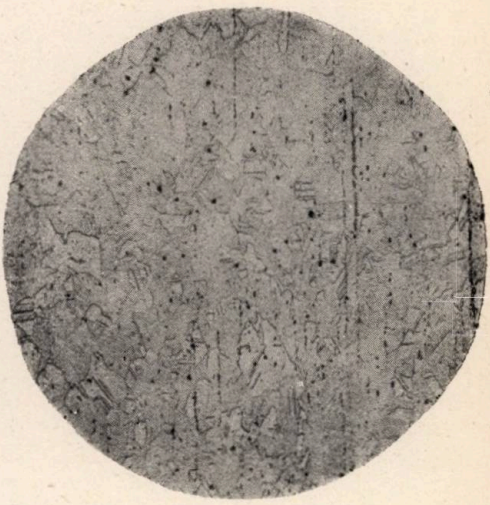


Fig. 7

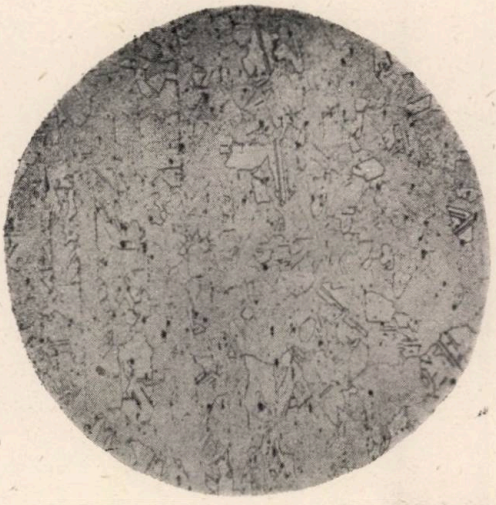


Fig. 8

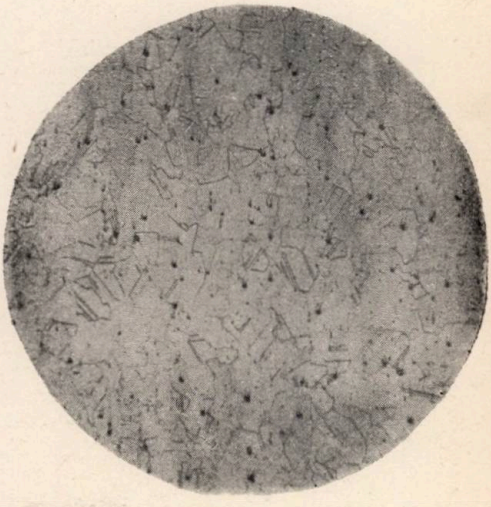


Fig. 9

Microstructurile eşantioanelor de oţel inoxidabil călite de la 1100°C cu timpi de menţinere: 10′ (fig. 6); 20′ (fig, 7); 30′ (fig. 8); 40′ (fig. 9).

Se observă dispariţia aproape totală a feritei, omogenizarea structurii fără creştere prea puternică a grăunţilor. Ferita este în cantitate mult redusă faţă de eşantioanele similare călite de la 1050°C. Atac acid picric, × 100.

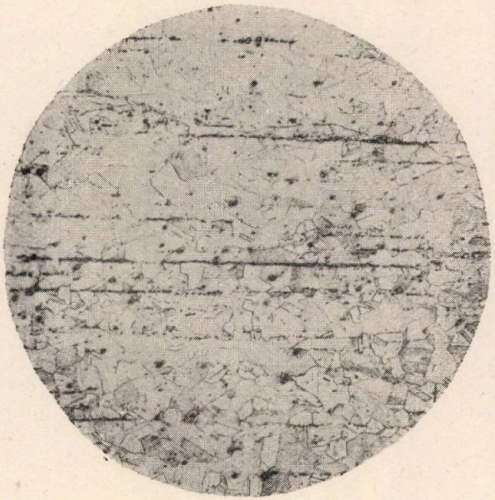


Fig. 10

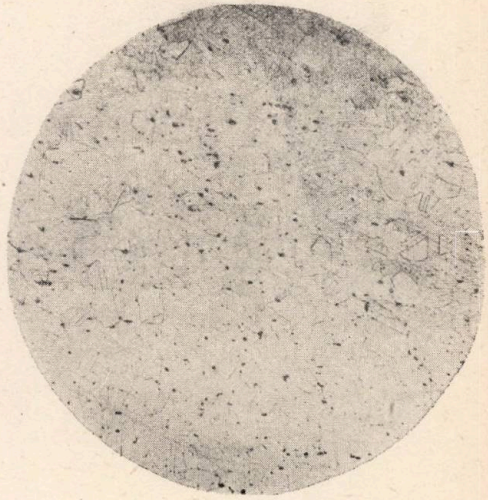


Fig. 11

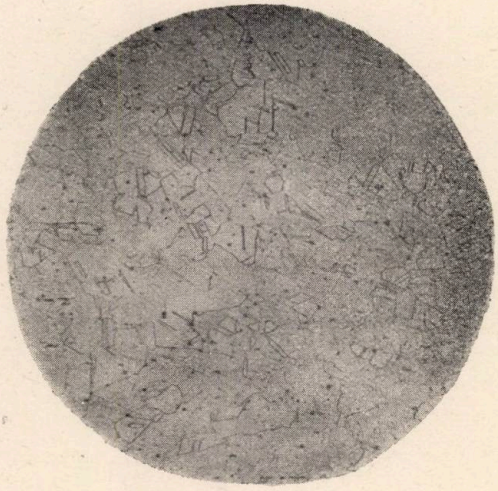


Fig. 12

Microstructurile eşantioanelor de oţel inoxidabil călite de la 1150°C cu timpi de menţinere: 10′ (fig. 10); 30′ (fig. 11); 40′ (fig. 12).

Se observă dispariţia totală a feritei şi creşterea grăunţilor. Atac acid picric, × 100.

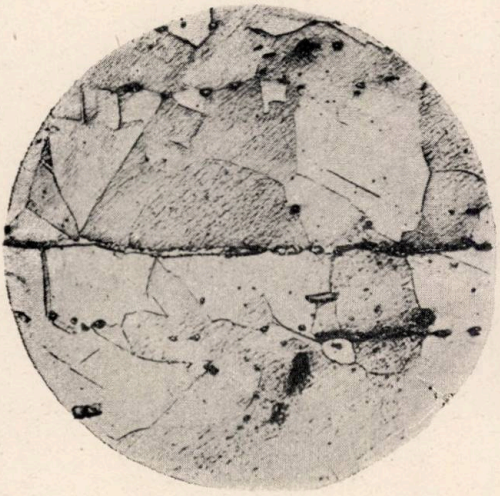


Fig. 13

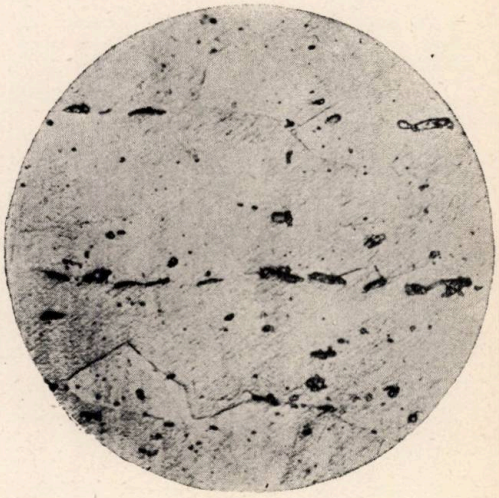


Fig. 14

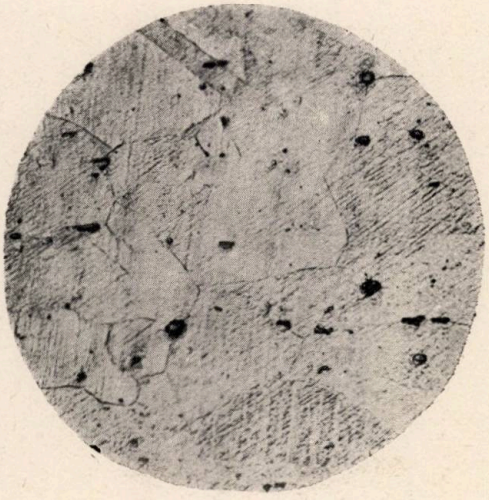


Fig. 15

Microstructurile eşantioanelor de oţel inoxidabil călite de la 1150°C cu timpi de menţinere; 10′ (fig. 13); 30′ (fig. 14); 40′ (fig. 15).

Se observă bine ferita şi dispariţia ei treptată; se remarcă de asemenea carbonitrurile de Ti. Atac acid picric, × 500.

15) se observă bine că pe lîngă austenită și puțină ferită oțelul mai conține și un număr remarcabil de carburi (atît carburi complexe de crom cît și mai ales carburi de titan, avînd contururi poligonale și apărînd la atac în culoare portocalie). În urma unei menținere mai îndelungate la temperatura tratamentului termic, apar aproape în exclusivitate carburile de titan, carburile de crom dizolvîndu-se în austenită în intervalul de temperaturi 1050—1150°C și rămînînd dizolvate prin călirea austenitei.

3. Încercări pentru determinarea rezistenței la coroziune în atmosferă la temperaturi ridicate

În cercetările noastre am urmărit determinarea influenței tratamentului termic asupra coroziunii tablei de oțel considerate (în atmosferă la temperaturi ridicate).

În încercările noastre, efectuate pe o serie mare de epruvete, s-au folosit eșantioane de dimensiunile : 30/25 mm, supuse unor tratamente variate de călire conform schemei pe care am indicat-o în tabela 1.

Metoda de determinare a vitezei de coroziune a fost prin stabilirea creșterilor în greutate după un timp de menținere în cuptor, la temperatură ridicată.

Eșantioanele, introduse fiecare în cîte un creuzet de porțelan, au fost menținute în cuptor la temperatura aleasă (s-au făcut încercări la 600, 700, 800 și 900°C) un timp determinat, după care au fost cîntărite pentru a se constata creșterea de greutate. Eșantioanele au fost extrase din cuptor la perioade de 8, 16, 24, 36, 60 și 100 ore. Am ales această metodă și nu pe cea a cîntăririlor continue, deoarece ea ține seama de răcirile și încălzirile care survin în timpul utilizării practice a oțelului.

Curînd după introducerea în cuptor, metalul își pierde luciul, iar culoarea sa devine întîi roșietică iar apoi cenușie-verde închis.

Oxidul care acoperă metalul fiind foarte aderent nu se exfoliază decît în foarte mică măsură și destul de rar (mai ales la viteze mici de răcire).

Din totalitatea eșantioanelor tratate termic, pentru aceste încercări, au fost alese următoarele :

călite de la 1050°C cu menținere 10′ notate 1 A și cu menținere 40′ notate 1 D

călite de la 1100°C cu menținere 10′ notate 2 A și cu menținere 40′ notate 2 D

călite de la 1150°C cu menținere 10′ notate 3 A și cu menținere 40′ notate 3 D.

Viteza de coroziune s-a determinat prin valorile de creștere a greutății raportate la suprafața măsurată cu precizie a eșantionului. Creșterea de greutate s-a exprimat așadar în mg/cm^2. Pe baza mediilor rezultatelor a cîte două încercări pentru fiecare punct, s-au trasat curbele arătate în figurile 16, 17, 18, 19.

Prin examinarea acestor diagrame s-au făcut următoarele observații :

a) Alura curbelor obținute pentru temperaturile de 600, 700 și 800°C — dar nu pentru cele de 900°C — se prezintă corespunzătoare aproximativ ecuației

$$\frac{dy}{dt} = Ke^{-ay}$$

y fiind grosimea peliculei de oxid.

În prima perioadă de timp coroziunea oțelului este relativ mare, însă în curînd curba devine aproape asimptotică la orizontală, ceea ce ne arată că oxidarea este aproximativ oprită și că deci tabla de oțel corespunde cerințelor normale. Încercările la 900°C au arătat că tablele studiate prezintă viteze de oxidare care cresc parabolic în timp și deci la această temperatură, ele nu pot fi considerate stabile. Această situație se încadrează în cele observate și de alți cercetători, privitor la aceleași nuanțe asemănătoare de oțel. Astfel, B i n d e r [4] arată că temperatura limită de utilizare pentru oțelurile 18—8 este în jurul lui 870°C.

b) Există diferențe sensibile de comportare ale oțelului în raport cu tratamentul termic pe care l-a suferit ; ele apar mai categoric la timpuri mai lungi de menținere (peste 36 de ore). Studiind pe baza diagramelor prezentate efectul pe care tratamentul termic îl are asupra rezistenței la coroziune se pot constata următoarele :

Oxidările la temperaturile de 600 și 700°C sînt mai puternice în cazul eșantioanelor notate cu A, adică al celor care au fost tratate termic cu timpuri mici de menținere, respectiv de 10′. Eșantioanele notate D și la care călirile s-au făcut după menținere de 40′ la temperaturile respective, se corodează mai puțin.

Comparînd acum între ele eșantioanele notate cu A — căliri de la diferite temperaturi în urma unor menținere egale în timp (10′) — se observă o diferență mică de comportare la coroziune. Mai categorică apare situația eșantionului 1 A (călire de la 1050°C după o menținere de 10′) care se corodează vizibil mai puternic decît celelalte. Între eșantioanele notate cu D (menținere la temperatura de călire de 40′) există o diferență precisă în comportare : coroziunea scade cu creșterea temperaturii de călire.

Ca o observare parțială, asupra modului de comportare la coroziunea gazoasă, la temperaturile de 600 și 700°C, se poate spune că pe măsură ce tratamentul termic folosit este mai brutal (în sensul temperaturii mai ridicate și timpi mai lungi de menținere) în genere rezistența la coroziune a tablelor respective crește. Fenomenul poate părea la prima vedere oarecum ciudat și aceasta deoarece creșterea temperaturii și a timpului de menținere la această temperatură în vederea tratamentului de călire, duce la o mărire a grăunților de austenită. Coroziunea petrecîndu-se prin pătrunderea oxigenului înspre interiorul metalului, locurile de pătrundere fiind marginile cristalitelor, se înțelege că în măsura în care acestea sînt mai mărunte, limitele dintre ele mai puțin continue, mai întrerupte, pătrunderea oxigenului se face mai greu și coroziunea avansează mai anevoie. Fenomenul se petrece contrar în cazul unei granulații mari, adică viteza de coroziune trebuie să crească cu mărirea grăunților și nu să scadă, așa cum se întîmplă

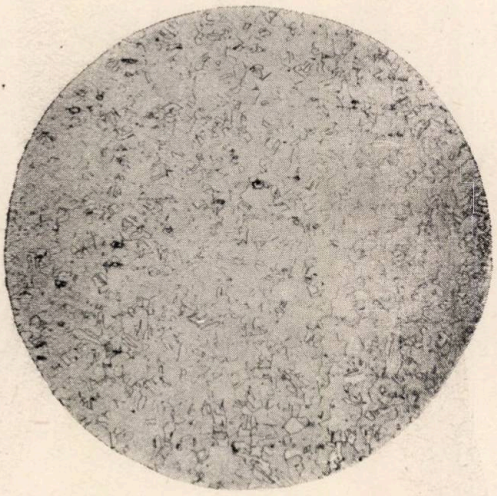


Fig. 20

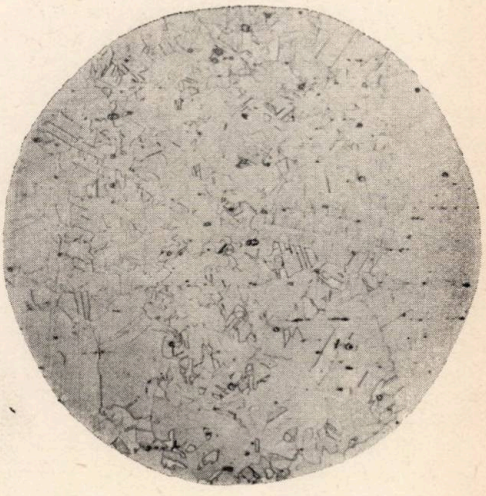


Fig. 21

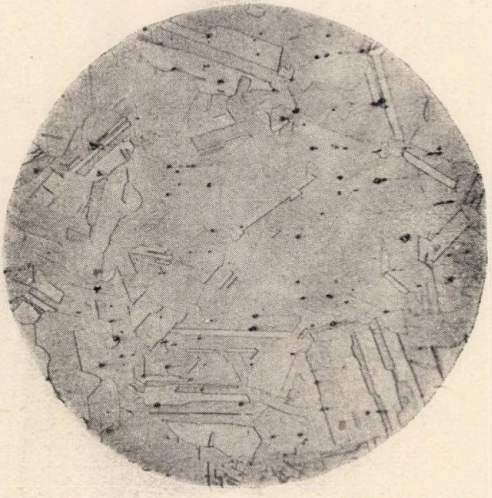


Fig. 22

Microstructurile unor eşantioane de oţel 18—8 (pur austenitic) călite după o menţinere de 20′ de la temperaturile; 1050° (fig. 20); 1100° (fig. 21); 1150° (fig. 22).

Se observă creşterea foarte mare a grăunţilor cristalini. Atac acid picric, ×100.

în cazul nostru. Pentru a lămuri acest fenomen este necesar să vedem și celelalte efecte — în afara creșterii grăunților — pe care tratamentul termic le are asupra structurii eșantioanelor considerate. Credem că din punctul de vedere al coroziunii gazoase efectul cel mai demn de remarcat este scăderea procentului de ferită care se produce o dată cu creșterea grăunților. Deci dacă, în ciuda creșterii grăunților, coroziunea scade, însemnează că acest fapt se datorează intervenției unui alt factor și care nu poate fi decît micșorarea cantității de ferită. În consecință se poate afirma că prezența feritei în tablele austenitice favorizează coroziunea în atmosferă la temperatură ridicată (600—700°C). Acest fapt credem că poate fi explicat în modul următor: rezistența la coroziunea gazoasă a oțelului austenitic este datorată stratului aderent, lipsit de pori și impenetrabil pentru gaze de oxid de crom, care se formează la suprafața aliajului după primul moment de oxidare. În cazul prezenței feritei în structură, cantitatea de crom dizolvată în austenită micșorîndu-se, probabil din pricina concentrării unor cantități mai mari din acest element în ferită, pelicula de oxid de crom corespunzătoare are proprietăți de protecție mai mici decît în cazul în care oțelul era pur austenitic, și de aci o scădere a rezistenței la coroziune a aliajului pe ansamblu.

În concluzie, în ceea ce privește coroziunea în atmosferă la temperaturile de 600—700°C se poate spune că, prezența feritei are un efect net defavorabil, fapt pentru care este bine să ne îndreptăm spre alegerea unui tratament termic de călire de la temperaturi relativ ridicate(1100—1150°C) cu timpi de menținere mergînd pînă la 20—30′. Riscul sporirii coroziunii, datorată creșterii grăunților, este cu mult mai mic decît cel al oxidării mai puternice prin nedizolvarea întregii cantități de ferită. De altfel se pare că prezența feritei, chiar în cantități mici, împiedică sensibil creșterea grăunților; acest fapt se poate remarca din compararea microfotografiilor oțelului considerat și al unui altuia de compoziție asemănătoare (18—8 cu titan), dar lipsit de ferită, ambele fiind tratate termic asemănător (fig. 20, 21, 22). Tendința de creștere a grăunților este evident mai mare în cazul oțelului pur austenitic.

— Analizînd curbele obținute pentru oxidările la 800°C, se observă că fenomenul se petrece oarecum schimbat față de cazurile precedente. Astfel, se constată că eșantioanele notate cu D, adică cele menținute la temperaturile respective de călire cîte 40′ și ai căror grăunți cristalini au crescut într-o măsură apreciabilă, se corodează mai puternic. Totuși și aci efectul prezenței feritei este încă sensibil, el acționînd ca și în cazurile studiate mai sus, în sens contrar celui dat de mărimea granulației. Acest fapt se poate deduce din aceea că între eșantioanele menținute la călire același timp de 40′ — numai temperaturile fiind diferite — cel mai mult se corodează cel călit de la 1050°C — adică avînd grăunții cei mai mici — și cel mai puțin, cel călit de la 1150°, adică cu grăunții cei mai mari.

Credem că modul de comportare oarecum diferit al oțelului la 800 față de 600 și 700°C poate fi explicat în felul următor: la 800°C viteza de difuzie printre cristale a oxigenului crescînd considerabil, trece pe primul plan, chestiunea împiedicării acestei difuzii și deci granulația grosolană va avea drept efect imediat, sporirea vitezei de coroziune. Desigur că prezența

feritei are în continuare efectul invers, pe care l-am analizat mai sus, însă acest efect nu mai este categoric. El rămîne vizibil doar cînd se compară probe a căror mărime a grăunților nu este foarte diferită.

În cazul oxidării la 900°C, din pricina temperaturii foarte ridicate, viteza de oxidare e în general puternică. După cum se vede din diagramă, oțelul oricum ar fi tratat, nu mai este stabil și curbele au o puternică alură ascendentă. Prezența feritei nu mai are un efect sensibil. În ansamblu se corodează cel mai puternic eșantioanele cu granulație mare (3 D cel mai mult). Corodarea puternică a eșantionului 1A, care ar putea fi pusă pe seama unui conținut mare de ferită, rămîne totuși un fenomen oarecum izolat — în cazul oxidării la 900°C — și tocmai de aceea nu este suficient de semnificativ.

Înscriind rezultatele obținute în alte diagrame, pentru a se pune mai cu precizie în evidență relația între temperatura tratamentului termic și viteza de coroziune, se obțin curbele din figurile 23 și 24. De data aceasta, se observă că tratamentul termic cel mai favorabil din punctul de vedere al rezistenței la coroziune este călirea de la 1100°C. Acest fapt se explică prin aceea că, în urma unei astfel de căliri cantitatea de ferită a scăzut mulțumitor, fără ca mărimea grăunților să fi ajuns prea dăunătoare.

În concluzie, vom face următoarele observații asupra modului în care tratamentul termic influențează asupra rezistenței la oxidare, la temperaturi ridicate, a tablelor subțiri de oțel refractar.

1. Tratamentul termic influențează asupra rezistenței la coroziune prin intermediul efectului de modificare asupra factorilor structurali: conținutul în ferită și mărimea grăunților. Micșorarea cantității de ferită duce la o scădere a coroziunii, iar creșterea grăunților, la o mărire a ei. Cum acești parametri se modifică o dată cu variația condițiilor de tratament termic, ei acționează concomitent, dar în sens contrar asupra vitezei de coroziune.

2. Influența prezenței feritei se manifestă evident, în cazul coroziunii la temperaturi nu tocmai ridicate (600, 700 și oarecum și la 800°C) cînd se distrug mai repede probele cu conținut mai mare de soluție solidă α, care au suferit un tratament termic mai blînd și care în același timp au granulația cea mai fină.

3. La 800°C, dar mai ales la 900°C, viteza de difuzie a oxigenului fiind foarte mare, accentul se pune pe influența mărimii grăunților. Oxidarea este mai mare pentru probele cu grăunți mai grosolani și care implicit au suferit un tratament termic mai brutal. Acțiunea feritei α cu același efect ca și cel arătat la punctul 2 apare, dar numai parțial, doar la încercările efectuate la 800°C.

4. Acțiunea dăunătoare a feritei se explică, după părerea noastră, prin sărăcirea în crom a grăunților de austenită, datorită unor concentrări mai mari, în acest element în regiunile feritei. Drept urmare, stratul de oxid de crom ce se formează la suprafață va avea în porțiunile corespunzătoare austenitei, proprietăți de protecție reduse; de aci, micșorarea rezistenței la coroziunea gazoasă a tablei austenitice cu un oarecare conținut de ferită.

5. În ceea ce privește utilizarea practică a acestor table, pe lîngă problema granulației, care are același aspect ca și în cazul oțelului pur auste-

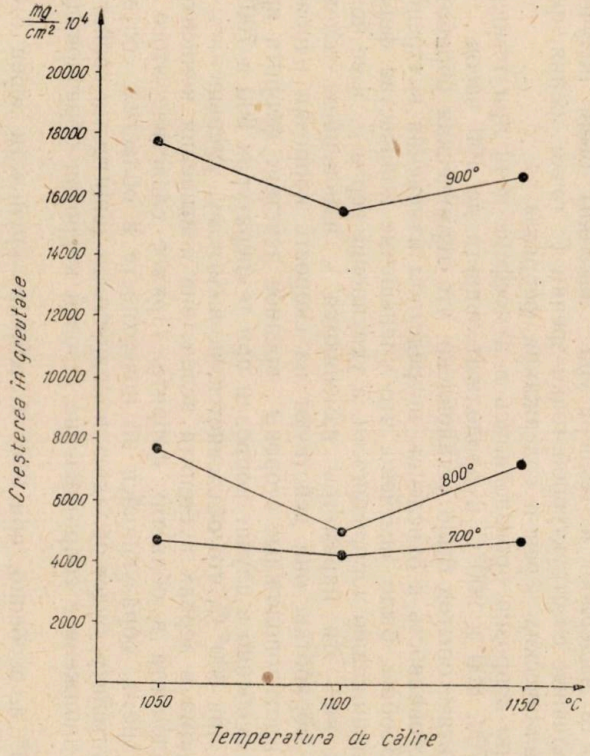


Fig. 23. — Viteza de oxidare la 700, 800, 900°C, după 100 de ore, în funcție de temperatura de călire a oțelului; timp de menținere la temperatura de călire 10 minute.

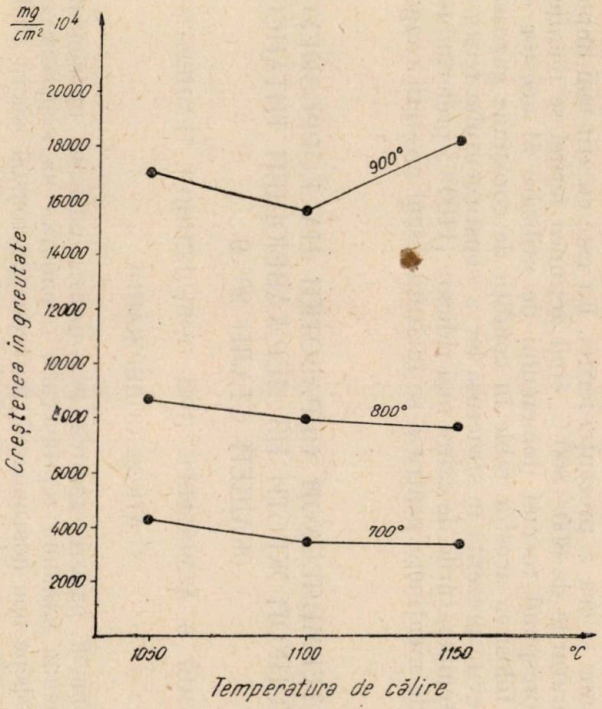


Fig. 24. — Viteza de oxidare la 700, 800 și 900°C, după 100 ore, în funcție de temperatura de călire a oțelului; timp de menținere la călire 40 minute.

nitic, aci se pune şi cea a prezenţei feritei. Ea este cu atît mai importantă cu cît, temperaturile de 600—800°C, cînd acţiunea feritei se manifestă pe prim plan, corespund tocmai domeniului de utilizare al acestor oţeluri. Deci, pentru folosirea acestor table în condiţii de coroziune gazoasă, este de dorit a se evita prezenţa în structura lor a constituentului feritic şi deci sînt indicate temperaturile de călire mai ridicate (1100°C) preferîndu-se însă timpi scurţi de menţinere pentru a se înlătura riscul creşterii exagerate a grăunţilor.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКОЙ ЖЕСТИ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ 20 - 9

I. КОРРОЗИЯ В АТМОСФЕРЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе даются результаты опытов, проведенных с целью выяснения влияния термической обработки на коррозиеустойчивость в атмосфере при повышенной температуре тонкой жести (0,96 мм) из нержавеющей стали, содержащей 20% хрома и 9% никеля и легированной с титаном.

Применяемые стали содержат мало феррита как из-за их химического состава, так и из-за сильного наклепа, который они получили во время прокатки. При изменении условий термической обработки (продолжительность выдержки и температура закалки) были получены образцы, различные со структурной точки зрения (с точки зрения крупности кристаллических зерен и содержания феррита).

Опыты по коррозии производились в атмосфере печи при температурах 600, 700, 800 и 900°С и продолжительности до 100 часов.

В результате опытов было установлено, что термическая обработка влияет на устойчивость к окислению посредством изменения внутренней структуры. Вообще, было замечено, что уменьшение количества ферритов ведет к понижению коррозийности, а укрупнение зерен — к ее повышению. Так как эти параметры изменяются с изменением условий термической обработки, они действуют на скорость коррозии одновременно, но в противоположные стороны; вредное действие феррита ярко проявляется особенно в случае коррозии при температурах 600 и 700° С и меньше — при 800° С, что объясняется, по-видимому, уменьшением содержания хрома в зернах аустенита вследствие повышения концентрации этого элемента в областях феррита. Прямое следствие этого — слой окиси хрома, образующийся на поверхности в областях, соответствующих аустениту, будет обладать пониженными защитными свойствами; отсюда пониженное сопротивление газовой коррозии образцов данной жести.

При 800° и, особенно, при 900° С влияние крупности зерен стоит на первом месте, так как скорость диффузии кислорода весьма велика.

Для возможности применения этой жести в условиях газовой коррозии желательно избегнуть присутствия в ее составе феррита, для чего рекомендуется более высокая температура закалки (1 100° С) с предпочтением малой продолжительности выдержки во избежание чрезмерного роста зерен.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Структурная диаграмма нержавеющих сталей (по А. Л. Шеффлеру).

Рис. 2, 3, 4, 5. — Микроструктуры образцов нержавеющей стали, закаленных при 1050° С с продолжительностью выдержки 10' (рис.2) ; 20' (рис. 3) ; 30' (рис. 4) ; 40' (рис. 5). Понижение количества феррита и легкое укрупнение зерен. Травление пикриновой кислотой. 100 ×.

Рис. 6, 7, 8, 9. — Микроструктуры образцов нержавеющей стали, закаленных при 1100° С с продолжительностью выдержки 10' (рис. 6) ; 20' (рис. 7) ; 30' (рис. 8) ; 40' (рис. 9). Почти полное исчезновение феррита и гомогенизация структуры без особого укрупнения зерен. Феррит находится в гораздо меньшем количестве по сравнению с соответствующими образцами, закаленными при 1050° С. Травление пикриновой кислотой. 100 ×.

Рис. 10, 11, 12. — Микроструктуры образцов нержавеющей стали, закаленных при 1150° С с продолжительностью выдержки 10' (рис. 10) ; 30' (рис. 11) ; 40; (рис. 12). Постепенное исчезновение феррита и укрупнение зерен. Травление пикриновой кислотой. 100 ×.

Рис. 13, 14, 15. — Микроструктуры образцов нержавеющей стали, закаленных при 1150° С с продолжительностью выдержки 10' (рис. 13) ; 30' (рис. 14) ; 40' (рис. 15). Феррит и постепенное его исчезновение. Карбонитриды титана. Травление пикриновой кислотой. 500 ×.

Рис. 16. — Скорость окисления в воздухе при 600° С.

Рис. 17. — Скорость окисления в воздухе при 700° С.

Рис. 18. — Скорость окисления в воздухе при 800° С.

Рис. 19. — Скорость окисления в воздухе при 900° С.

Рис. 20, 21, 22. — Микроструктуры образцов нержавеющей стали 18—8 (чисто аустенитная), закаленных после 20-минутной выдержки при температурах 1050° (рис. 20) ; 1100° (рис. 21) ; 1150° (рис. 22). Очень сильное укрупнение кристаллических зерен. Травление пикриновой кислотой. 100 ×.

Рис. 23. — Скорость окисления на протяжении 100 часов при 700, 800, 900° С в зависимости от температуры закалки стали. Продолжительность выдержки при температуре закалки 10'.

Рис. 24. — Скорость окисления на протяжении 100 часов при 700, 800, 900° С в зависимости от температуры закалки стали. Продолжительность выдержки при температуре закалки 40'.

INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES TÔLES MINCES D'ACIER INOXYDABLE 20—9, AU TITANE

I. LA CORROSION DANS L'ATMOSPHÈRE À DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

RÉSUMÉ

Les auteurs exposent dans ce travail les résultats de leurs recherches, faites pour déterminer l'influence du traitement thermique sur la résistance à l'oxydation à haute température des tôles minces (0,96 mm) d'acier inoxydable, à 20% de chrome et 9% de nickel, au titane.

Les aciers utilisés contiennent, à cause de leur composition chimique et aussi du fort écrouissage subi pendant le laminage, une petite quantité de ferrite. En faisant varier les conditions du traitement thermique (température et durée de maintien à cette température), on a obtenu des échantillons différant entre eux au point de vue structure (grosseur du grain et teneur en ferrite).

Les essais de corrosion ont été effectués dans l'atmosphère du four, à des températures de 600°, 700°, 800° et 900°C et avec une durée de chauffage allant jusqu' à 100 heures.

Ces essais ont permis d'établir l'influence que le traitement thermique, tout en modifiant la structure, exerce sur la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables. En général, on constate que la diminution de la quantité de ferrite conduit à une amélioration de la résistance à l'oxydation, pendant que le grossissement du grain a pour effet l'augmentation du taux de corrosion. Ces paramètres, se modifiant en même temps que les conditions du traitement thermique, agissent concurremment, mais en sens contraire, sur la vitesse de corrosion. L'action nuisible de la ferrite se manifeste d'une façon évidente, notamment dans le cas de la corrosion à 600°, 700° et quelque peu à 800°C. De l'avis des auteurs, elle s'expliquerait par l'appauvrissement en chrome des grains d'austénite, dû à l'augmentation de la teneur en chrome des îlots de ferrite. En conséquence, la couche d'oxyde de chrome, formée à la surface, aura, dans les régions correspondant à l'austénite, des propriétés de protection réduites ; il en résulte une diminution de la résistance à l'oxydation des tôles soumises aux essais.

Pour un meilleur emploi, il est désirable d'éviter la présence du constituant ferritique dans la structure des tôles qui doivent résister à la corrosion à haute température. Dans ce but, les auteurs recommandent pour le traitement thermique des températures plus élevées (1 100°C), tout en préférant des durées de maintien réduites, afin d'éviter les risques du grossissement exagéré du grain.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme de constitution des aciers inoxydables (d'après A. L. Schaeffler)

Fig. 2 à 5. — Microstructures des échantillons d'acier inoxydable. Trempe à 1 050°C avec des durées de maintien de : 10 min. (fig. 2) ; 20 min. (fig. 3) ; 30 min. (fig. 4) ; 40 min. (fig. 5).

On remarque la diminution du taux de ferrite et un léger grossissement du grain. Attaque : acide picrique. Gross. 100×.

Fig. 6 à 9. — Microstructures des échantillons d'acier inoxydable. Trempe à 1 100°C avec des durées de maintien de : 10 min. (fig. 6) ; 20 min. (fig. 7) ; 30 min. (fig. 8) ; 40 min. (fig. 9).

On remarque la disparition presque totale de la ferrite, l'homogénéisation de la structure, sans grossissement marqué du grain. La ferrite est en quantité réduite, par rapport aux échantillons similaires trempés à 1 050°C. Attaque : acide picrique. Gross. 100×.

Fig. 10 à 12. — Microstructures des échantillons d'acier inoxydable. Trempe à 1 150°C avec des durées de maintien de : 10 min. (fig. 10) ; 30 min. (fig. 11) ; 40 min. (fig. 12).

On remarque la disparition totale de la ferrite et un fort grossissement du grain. Attaque : acide picrique. Gross. 100×.

Fig. 13 à 15. — Microstructures des échantillons d'acier inoxydable. Trempe à 1 150° avec des durées de maintien de : 10 min. (fig. 13) ; 30 min. (fig. 14) ; 40 min. (fig. 15).

On remarque la ferrite et sa disparition progressive ; on observe bien les carbonitrures de Ti. Attaque : acide picrique. Gross. 500×.

Fig. 16. — Vitesse d'oxydation à 600°C.

Fig. 17. — Vitesse d'oxydation à 700°C.

Fig. 18. — Vitesse d'oxydation à 800°C.

Fig. 19. — Vitesse d'oxydation à 900°C.

Fig. 20 à 22. — Microstructures d'un acier 18–8 (purement austénitique). Trempe après un maintien de 20 min. à la température de 1 050° (fig. 20) ; 1 100° (fig. 21) ; 1 150° (fig. 22). On remarque un très fort grossissement du grain. Attaque : acide picrique. Gross. 100×.

Fig. 23. — Influence de la température de trempe sur l'oxydation à 700, 800, 900°C, après 100 h d'essais ; maintien à la température de trempe : 10 min.

Fig. 24. — Influence de la température de trempe sur l'oxydation à 700, 800, 900°C, après 100 h d'essais ; maintien à la température de trempe : 40 min.

BIBLIOGRAFIE

1. SCHAEFFLER, Metal Progress, **56**, 680 (1949).
2. L. COLOMBIER, J. HOCHMANN, *Aciers inoxydables, aciers réfractaires.* Paris, 96 (1955).
3. THUM, *The book of stainless steel.* Cleveland, 235, 1935.
4. W. O. BINDER, *Uhlig Corrosion Handbook,* New York, 642–644 (1948).

ASUPRA UNEI FONTE AUSTENITICE CU MANGAN, CU GRAFIT NODULAR

DE

N. POPESCU

Unul dintre aspectele economisirii materialelor metalice neferoase îl constituie înlocuirea lor cu fonte austenitice, în cazul confecționării de piese componente ale mașinilor și aparatelor electrice ce lucrează în cîmpuri magnetice alternative ridicate.

Fontele austenitice uzuale au o permeabilitate magnetică de 1,1—1,7 gauss/Oe și, spre deosebire de aliajele neferoase pe care le înlocuiesc, au o rezistivitate electrică foarte mare ($\rho = 1{,}4—2{,}0\ \Omega\ mm^2/m$), deci și pierderi mult mai mici prin curenți turbionari.

Utilizarea acestor materiale metalice este limitată însă, din următoarele considerente.

1) La elaborarea lor este necesară alierea cu conținuturi mari de nichel (10—15%), care este un element deficitar.

2) Proprietățile lor mecanice au valori scăzute ($\sigma_r = 12—18\ kg/mm^2$). O rezolvare satisfăcătoare a aspectului economic al problemei o constituie înlocuirea parțială sau totală a nichelului cu un alt element „gamagen", manganul, adăugat împreună cu o cantitate suficient de mare de elemente grafitizante (Si, Al, Cu), care să-i atenueze tendințele de stabilizare a carburilor. Soluția nu este însă complet satisfăcătoare, deoarece fontele austenitice cu mangan au marele neajuns că se prelucrează extrem de greu prin așchiere, datorită accentuatei înclinări către ecruisare a austenitei cu mangan.

Pe de altă parte, în acest caz, proprietățile mecanice scad către limita inferioară, concomitent cu înrăutățirea permeabilității magnetice, care se ridică la 1,5—3,0 gauss/Oe.

Îmbunătățirea proprietăților mecanice ale acestor fonte este posibilă prin aplicarea procedeului utilizat în acest scop în cazul fontelor cenușii cu structură obișnuită și anume tratarea fontei lichide cu magneziu, în vederea nodulizării grafitului.

În articolul de față se dau date asupra elaborării și proprietăților fizice și mecanice ale unei fonte austenitice cu mangan, cu grafit nodular.

Fontele austenitice cu nichel se pretează cu ușurință la nodulizare și capătă, prin aceasta, proprietăți mecanice deosebite, așa cum rezultă dintr-un studiu făcut de Jacques Grilliat [1]. Aceeași lucrare dă, însă, foarte puține date asupra proprietăților fizice care interesează în cazul utilizării fontelor austenitice ca fonte nemagnetice : permeabilitatea magnetică și rezistivitatea electrică.

Nodulizarea grafitului în fontele austenitice cu mangan este foarte dificilă deoarece manganul accentuiază tendința de albire a magneziului, împiedecînd obținerea grafitului nodular direct din stare lichidă.

Totuși, conform unor date din literatura de specialitate [2] este posibilă obținerea de fonte aliate cu mangan, cu grafit nodular, la conținuturi în acest element pînă la 7%.

Unele încercări preliminarii efectuate de autor pe fonte de tipul celor elaborate de Meschin și Somin în U.R.S.S. [3] arată că acest lucru e posibil și la conținuturi mai mari de mangan, însă grafitul nodular nu se obține direct din stare lichidă, ci prin descompunerea ulterioară a carburilor rezultate din solidificarea primară.

Elaborarea fontelor cercetate

Pentru comparație au fost elaborate două fonte austenitice cu mangan, cu compoziții chimice foarte apropiate, dar care diferă prin forma grafitului : una are grafit lamelar, cea de-a doua grafit nodular.

Compozițiile chimice ale fontelor au fost următoarele

Fonta	%C	%Si	%Mn	%Cu	%Al	%P	%S	%Mg
A	3,36	2,30	7,62	1,43	0,78	0,16	0,08	—
B	3,40	2,39	7,51	1,46	0,90	0,16	0,04	0,12

Elaborarea ambelor fonte s-a efectuat într-un cuptor cu arc orizontal, cu capacitatea de 8 kg, în laboratorul de Siderurgie al Institutului Politehnic din București.

La elaborare s-a utilizat o fontă cenușie cu compoziția chimică

3,25% C ; 1,78% Si ; 0,78% Mn ; 0,06% S ; 0,18% P,

din care, prin retopire și adăugare de feromangan s-a fabricat un prealiaj cu următoarea compoziție chimică

3,38% C ; 1,64% Si ; 6,62% Mn ; 0,06% S ; 0,17% P.

Din acest prealiaj, prin retopire și adăugare de feromangan, ferosiliciu, cupru și aluminiu, în cazul fontei A și feromangan, ferosiliciu și prealiaj Cu—Al—Mg (3 : 2 : 1) în cazul fontei B, s-au elaborat fontele cercetate.

În ambele cazuri s-a aplicat modificarea cu ferosiliciu în cantitate de 0,6% adăugat în oala de turnare, imediat înaintea turnării în forme.

Din fontele astfel elaborate s-au turnat bare cu dimensiunile $\Phi 20 \times 300$ mm, în forme de nisip semiuscate. Dezbaterea formelor s-a făcut imediat după solidificare ($\tau = 900-950°C$) pentru a preveni precipitarea intensivă a carburilor.

Structură și tratamente termice

Structura fontei A în stare brută de turnare este formată din austenită neomogenă, carburi și grafit lamelar (figura 1).

Fonta B are, în stare brut turnată, o casură alb-argintie mată, structura ei fiind analoagă aceleia a unei fonte albe eutectice (fig. 2).

Aplicarea unui tratament termic, constînd într-o recoacere timp de 4 ore la temperatura de 950°C, cu răcire ulterioară în aer, a avut ca efect descompunerea carburilor primare, cu formare de grafit de recoacere, nodular, fin (fig. 3).

În microstructură se mai observă și așa-zisele „pete negre", care se datoresc, probabil, prezenței cuprului în compoziția fontei.

Este remarcabil faptul că în timpul încălzirii și menținerii la temperatura de recoacere indicată, probele au suferit o „cojire" însemnată, stratul de arsură avînd o grosime ce merge pînă la 1 mm și care se exfoliază cu ușurință.

În această stare, fonta B s-a prelucrat mai greu decît fonta A, necesitînd pentru aceasta viteze mici de așchiere și avansuri mari.

Proprietăți fizice și mecanice

Din barele turnate și tratate termic în condițiile arătate mai sus, s-au confecționat epruvete pe care s-au determinat proprietățile fizice și mecanice ale ambelor fonte (tabela 1).

Tabela 1

Caracteristicile fizice și mecanice ale unor fonte austenitice cu mangan

Fonta	Duritate, Brinell kg/mm²	kg/mm²	%	gauss/Oe	mm²/m	Observații
A	193	14,6	—	1,51	1,80	brut turnat
B	239	24,4	2,1	1,97	1,42	recopt

Determinarea rezistenței la tracțiune s-a făcut pe epruvete STAS cu diametrul de 10 mm, la o mașină universală „L. Schopper".

Permeabilitatea magnetică s-a determinat printr-o metodă balistică, într-un cîmp exterior de 404 Oe. Rezistivitatea electrică s-a determinat la o punte dublă Thomson.

Rezultatele obținute arată că nodulizarea grafitului are drept rezultat îmbunătățirea rezistenței la tracțiune și obținerea unei alungiri acceptabile,

dar această îmbunătățire a proprietăților mecanice este însoțită de o înrăutățire a proprietăților fizice cercetate : creșterea permeabilității magnetice și micșorarea rezistivității electrice.

Explicația acestor variații stă în efectul de micșorare a gradului de întrerupere a masei de bază de către incluziunile grafitice rotunjite și a acțiunii de „concentratori" de tensiuni a acestora.

Utilizarea mai judicioasă a masei metalice de bază duce la creșterea proprietăților mecanice.

Pe de altă parte, reducerea gradului de „tensionare" a soluției solide, ca urmare a înlăturării lamelelor care acționau ca niște crestături, facilitează răspîndirea undelor electromagnetice și conform unei explicații simplificatoare dată de B l a n t e r [4], duce la creșterea inducției și a permeabilității magnetice.

Aceasta confirmă și observația făcută de P a r t r i d g e [5], conform căreia fontele maleabile, în care grafitul are o formă rotunjită, au o inducție și o permeabilitate magnetică mai ridicată decît fontele cenușii cu grafit lamelar.

În sfîrșit, micșorarea gradului de întrerupere a masei metalice de bază și reducerea corespunzătoare a barierelor fizice care îngreunau circulația electronilor de conductibilitate, explică și scăderea rezistivității electrice a fontei cu grafit nodular.

Desigur că la variația proprietăților fizice cercetate au contribuit și ceilalți factori structurali : cantitatea, forma, mărimea și distribuția carburilor, precum și gradul de saturație a austenitei cu elemente de aliere, inclusiv magneziul.

Efectul acestor factori este însă mascat de influența formei grafitului, care se dovedește a fi factorul primordial.

Efectul alierii masei de bază cu magneziu se manifestă în creșterea deosebită a durității fontei cu grafit nodular față de aceea cu grafit lamelar, fapt observat și în cazul fontelor cenușii obișnuite.

CONCLUZII

Aplicarea procedeului de tratare cu magneziu a fontei austenitice cu mangan, în scopul nodulizării grafitului a dat rezultate mulțumitoare în ceea ce privește îmbunătățirea relativă a proprietăților mecanice ale acestei fonte.

Procedeul are însă inconvenientul că obținerea grafitului nodular nu este posibilă direct din stare lichidă, ci în urma unui tratament de recoacere pentru descompunerea carburilor primare.

Grafitul obținut este foarte fin și, deși contribuie la creșterea rezistenței mecanice, nu asigură totuși o alungire convenabilă.

În sfîrșit, prin nodulizarea grafitului, proprietățile fizice care interesează la utilizarea acestor fonte ca fonte nemagnetice (permeabilitatea magnetică și rezistivitatea electrică), se înrăutățesc într-o oarecare măsură.

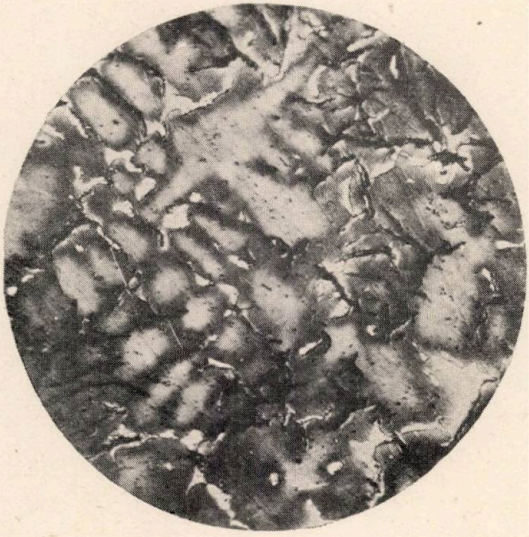


Fig. 1. — Microstructura fontei A. × 150; atac: nital.

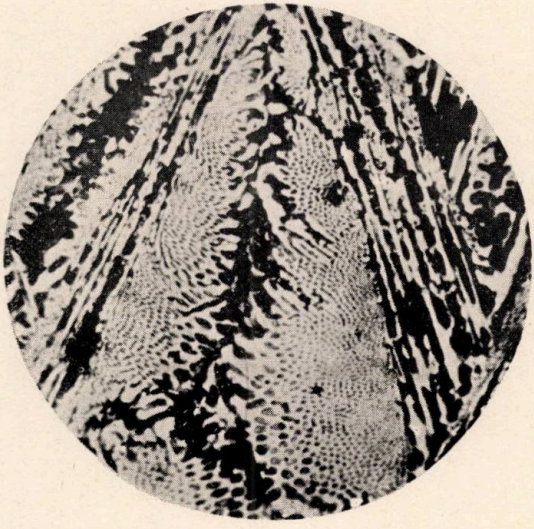


Fig. 2. — Microstructura fontei B, în stare brută de turnare. × 150; atac: nital.

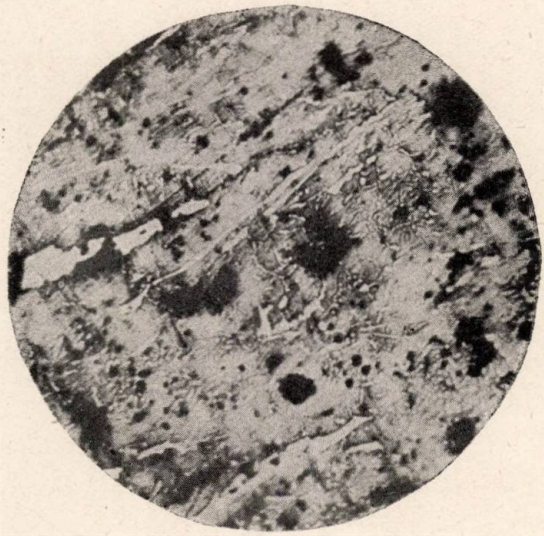


Fig. 3. — Microstructura fontei B, în stare recoaptă. × 150; atac: nital.

Rezultatele obținute permit însă să se considere ca posibilă îmbunătățirea atît a elaborării, cît și a proprietăților, în cazul unor cercetări mai ample, pe un cîmp mai larg de compoziții chimice și cu aplicarea unor tratamente termice adecuate.

ОБ АУСТЕНИТНОМ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕМ ЧУГУНЕ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Статья содержит данные о плавке, химическом составе и физических и механических свойствах аустенитного марганецсодержащего чугуна с шаровидным графитом параллельно с данными о чугуне со сходным составом, но содержащем игольчатый графит.

Результаты опытов показывают, что получить шаровидный графит в чугунах подобного типа возможно посредством обработки чугуна заранее изготовленным сплавом Al-Cu-Mg (2 : 3 : 1) с последующим отжигом при 950° С на протяжении четырех часов и окончательным охлаждением в воздухе.

Благодаря образованию шаровидного графита улучшаются механические свойства (сопротивление на разрыв, удлинение), но ухудшаются физические свойства, интресующие автора при применении этого чугуна как немагнитного при конструировании электрических машин.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура чугуна *A*. Травление ниталом. 150 ×.
Рис. 2. — Микроструктура чугуна *B* в первоначальном состоянии. Травление ниталом. 150 ×.
Рис. 3. — Микроструктура чугуна *B* после отжига. Травление ниталом. 150 ×.

UNE FONTE AUSTÉNITIQUE AU MANGANÈSE À GRAPHITE NODULAIRE

RÉSUMÉ

Le présent article comprend des données sur l'élaboration, la composition chimique et les propriétés physiques et mécaniques d'une fonte austénitique au manganèse et à graphite nodulaire, comparée à une fonte de composition chimique analogue, mais à graphite lamellaire.

Les résultats obtenus prouvent que l'obtention du graphite nodulaire est possible dans ces types de fonte, par un traitement au préalliage Al-Cu-Mg (2 : 3 : 1) et recuit ultérieur à 950°C, avec refroidissement final à l'air.

La nodulisation du graphite entraîne une amélioration des propriétés mécaniques (résistance à la rupture, allongement) mais aussi l'affaiblis-

sement des propriétés physiques qui offrent de l'intérêt pour l'emploi de ces fontes, comme fontes non magnétiques, dans l'industrie de la construction des machines électriques.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure de la fonte *A*. Attaque au nital. Gross. 150 ×.
Fig. 2. — Microstructure de la fonte *B*, à l'état brut de coulage. Attaque au nital. Gross. 150 ×.
Fig. 3. — Microstructure de la fonte *B* à l'état recuit. Attaque au nital. Gross. 150 ×.

BIBLIOGRAFIE

1. JACQUES GRILLIAT, Fonderie, 3, 4379 (1954).
2. P. P. PETROSIAN, ŞOU-ŞAHBUDAGHIAN, *Fonte nodulare*. Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti, 64 (1954).
3. A. S. ZAIMOVSKI, V. V. USOV, *Metale şi aliaje electrotehnice*. Ed. energetică de stat, Bucureşti, 176 (1954).
4. M. E. BLANTER, *Методика исследования металлов и обработки опытных данных*. *Металлург.*, Moscova, 354 (1952).
5. J. H. PARTRIDGE, *Journ. of the Iron and Steel Institute*, 17, 157 (1928).

CONTRIBUȚII LA STUDIUL INFLUENȚEI PROCESULUI DE ELABORARE ASUPRA NATURII ȘI CONȚINUTULUI DE INCLUZIUNI NEMETALICE DIN OȚEL*)

DE

SILVIA DASCĂLU

Oțelurile nealiate și slab aliate, elaborate în cuptorul Siemens-Martin bazic, destinate construcțiilor de mașini și construcțiilor metalice, prezintă lipsuri calitative legate în mare măsură de prezența incluziunilor nemetalice.

Natura incluziunilor nemetalice din oțel arată că ele sînt produse ale procesului de elaborare și de turnare și în consecință în condițiile actuale ele sînt inevitabile. Problema care se pune este de a se reduce la minimum cantitatea de incluziuni, și acestea să fie sub o formă cît mai puțin dăunătoare proprietăților oțelului, deoarece se știe că natura, forma, mărimea și repartizarea incluziunilor nemetalice (inclusiv a elementelor dăunătoare sulf, fosfor ș.a.) influențează mărimea inerentă a grăuntelui de austenită și tendința de creștere a acestuia cu temperatura, ceea ce determină comportarea oțelului la prelucrarea la cald, la prelucrările prin așchiere și mai ales la tratamentele termice. Corespunzător cu aceasta variază și proprietățile caracteristice și uniformitatea rezultatelor obținute în exploatare.

De aici rezultă importanța curățirii oțelului de incluziunile nemetalice, problemă grea datorită complexității fenomenelor care au loc la elaborarea și la turnarea oțelului, și care creează dificultăți foarte mari chiar în munca de cercetare, îngreuind explicarea proceselor pe baza legilor fizico-chimice și impunînd multe rezerve în ceea ce privește interpretarea rezultatelor. Aceasta justifică și numărul redus de publicații, în care — mai ales în ultimii ani — se caută să se pună în legătură apariția incluziunilor nemetalice cu procesul de elaborare a oțelului.

În afară de aceasta, avînd în vedere conținutul relativ mic de incluziuni, față de masa metalică în care ele sînt înglobate, metodele de deter-

*) Articolul reprezintă rezumatul unui capitol din lucrarea de disertație susținută de autoare în decembrie 1956 la Institutul politehnic, București, lucrare făcută sub conducerea prof. ing. Alex. Rău.

minare cantitativă a incluziunilor nemetalice sînt greoaie și insuficient de precise, atît datorită neomogenității oțelului cît și metodelor de determinare.

Cu toate greutățile începutului, în lucrarea de față s-a atacat totuși această problemă, căutînd să se cuprindă cît mai bine factorii tehnologici și să se facă legătura între natura și conținutul incluziunilor nemetalice din oțel și modul de elaborare.

Pentru acest studiu s-au folosit probe luate de la 25 șarje de oțel carbon calmate, elaborate în mod curent la două din oțelăriile noastre, dintre care 15 șarje la o uzină la care se lucrează după procedeul fier vechi—fontă solidă și 10 șarje la o uzină la care se lucrează după procedeul fontă lichidă—fier vechi—minereu.

Elaborarea acestor șarje s-a urmărit riguros de la ajustare pînă la turnarea oțelului în lingotiere, cronometrîndu-se toate operațiile și determinîndu-se consumurile de materiale. Mersul afinării și dezoxidării s-a urmărit prin variația compoziției oțelului și zgurii, ceea ce a dat posibilitatea să se interpreteze apariția unor incluziuni în oțelul finit.

Probele de oțel pentru determinarea incluziunilor au fost luate la punctul de oprire al decarburării, înaintea evacuării și la mijlocul turnării. Proba de la mijlocul turnării s-a luat din oală prin orificiul de turnare, într-o lingotieră avînd dimensiunile $65 \times 65 \times 200$ mm (~ 4 kg).

Analiza conținutului de incluziuni nemetalice din probele în stare turnată s-a făcut prin separarea lor din oțel pe cale electrolitică, folosind instalația din figura 1. S-a lucrat cu o densitate de curent de 0,01—0,02 A/cm^2.

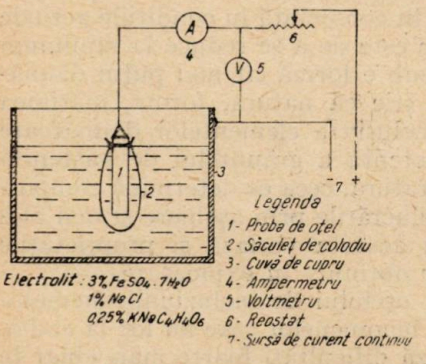


Fig. 1. — Instalația pentru separarea incluziunilor din oțel pe cale electrolitică.

Natura incluziunilor s-a determinat prin analiza cantitativă micro-chimică sau colorimetrică și prin analiza microscopică a incluziunilor separate din oțel.

Astfel s-a găsit că în ceea ce privește conținutul și natura incluziunilor în oțelurile studiate, acestea variază în limite foarte largi, deși practic elaborarea are loc în aceleași condiții. Rezultă că în realitate au loc variații sensibile în stăpînirea factorilor fizico-chimici.

Conținutul și compoziția incluziunilor*) sînt prezentate în tabela 1.

Mărimea acestor incluziuni a fost cuprinsă între 2 și 200 μ, cele mari fiind puține, aciculare și s-au găsit numai în șarjele care au avut conținut mic de incluziuni. Cantitatea de incluziuni oxidice din oțel depinde de conținutul de oxigen dizolvat, deci de procentul de [FeO], care, după cum se știe, ia parte la procesul de afinare, iar cel rămas în soluție, trebuie să fie distrus prin dezoxidare, produsele rezultate trebuind să fie îndepărtate.

*) S-au determinat numai incluziunile oxidice, deoarece incluziunile sulfidice se pot calcula din conținutul de sulf al oțelului.

Tabela 1

Conținutul și compoziția incluziunilor în oțel la mijlocul turnării

Nr. șarjei	Conținutul de incluziuni nemetalice în oțel, %			Compoziția incluziunilor						Observații
				Nestabile		Stabile				
	Total	Nestabile	Stabile	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	
					Uzina A					
1	0,0284	0,0032	0,0252	0,0004	0,0028	0,0135	0,0104	urme	0,0013	
2	0,0297	0,0098	0,0199	0,0045	0,0053	0,0034	0,0084	0,0068	0,0013	
3	0,0315	0,0065	0,0250	0,0010	0,0055	0,0035	0,0157	0,0009	0,0049	
4	0,0340	0,0226	0,0114	0,0135	0,0091	0,0067	0,0034	0,00085	0,00045	slab aliat
5	0,0370	0,0055	0,0315	0,0013	0,0042	0,0097	0,0212	urme	0,0006	
6	0,0423	0,0023	0,0400	0,0014	0,0009	0,0097	0,0109	0,0180	0,0014	
7	0,0447	0,0128	0,0319	0,0114	0,0014	0,0076	0,0124	0,0112	0,0007	
8	0,0529	0,0132	0,0397	0,0062	0,0070	0,0043	0,0137	0,0213	0,0004	
9	0,0684	0,0306	0,0378	0,0140	0,0166	0,0063	0,0170	0,0135	0,0010	
10	0,0900	0,0336	0,0564	0,0262	0,0074	0,0398	0,0028	0,0133	0,0005	
11	0,0920	0,0328	0,0592	0,0178	0,0150	0,0369	0,0191	0,0025	0,0007	
12	0,1050	0,0319	0,0731	0,0209	0,0110	0,0055	urme	0,0663	0,0013	
13	0,1078	0,0255	0,0823	0,0255	urme	0,0380	0,0133	0,0209	0,0101	
14	0,0715	0,0457	0,0258	0,0346	0,0111	0,0099	0,0016	0,0135	0,0008	} slab aliate
15	0,0788	0,0485	0,0303	0,0440	0,0035	0,0066	0,0016	0,0216	0,0005	
					Uzina B					
16	0,0412	0,0253	0,0159	0,0197	0,0056	0,0069	0,0070	0,0012	0,0008	
17	0,0669	0,0494	0,0175	0,0370	0,0124	urme	0,0105	0,0029	0,0041	
18	0,0866	0,0571	0,0295	0,0119	0,0452	0,0152	0,0125	0,0005	0,0013	
19	0,0898	0,0648	0,0250	0,0512	0,0136	0,0100	urme	0,0020	0,0130	
20	0,0915	0,0482	0,0433	0,0471	0,0011	0,0262	0,0093	0,0021	0,0057	
21	0,0989	0,0586	0,0403	0,0446	0,0140	0,0210	0,0100	0,0059	0,0034	
22	0,1079	0,0859	0,0220	0,0707	0,0146	0,0120	urme	0,0070	0,0030	
23	0,1085	0,0595	0,0490	0,0348	0,0247	0,0124	0,0116	0,0200	0,0050	
24	0,2267	0,1489	0,0778	0,1411	0,0078	0,0130	0,0590	0,0019	0,0039	
25	0,1444	0,0625	0,0819	0,0584	0,0041	0,0179	urme	0,0090	0,0550	slab aliat

Trecerea integrală a oxigenului din oxidul fieros în alți oxizi insolubili, care să se poată îndepărta, nu este posibilă, deci în incluziuni se va găsi FeO atît legat de SiO_2, Al_2O_3 cît și liber sau în soluție cu MnO.

Se constată că între conținutul de oxid fieros din oțel $[FeO]_t$ și conținutul de oxid fieros din incluziuni $[FeO]_i$ există o oarecare proporționalitate (fig. 2).

Analizînd variația cantității și compoziției incluziunilor nemetalice în cursul elaborării la cîteva șarje reiese că sînt deosebiri importante de la șarje la șarje (tabela 2).

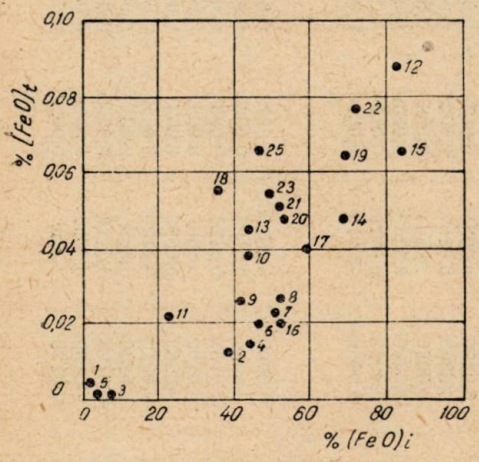


Fig. 2. — Variația conținutului de oxid fieros din incluziuni $[FeO]_i$, cu conținutul de oxid fieros din oțel $[FeO]_t$.

Din datele prezentate reiese că oțelurile cele mai curate în incluziuni nemetalice sînt acelea a căror elaborare este astfel condusă încît conținutul de incluziuni nestabile scade continuu de la sfîrșitul afinării și pînă la turnare *). Scăderea conținutului lor are loc prin trecerea lor în oxizi insolubili în oțel care au condiții mai bune de separare. Cantitatea de incluziuni stabile la șarjele cu conținut mic de incluziuni prezintă un minimum înaintea evacuării. Cînd conținutul de incluziuni nestabile crește după predezoxidare, înseamnă că șarjele nu au fost elaborate corect, deci oxigenul din baie este în continuă creștere și în consecință cantitatea de incluziuni în oțelul finit va fi mare.

Variația conținutului și naturii incluziunilor, atît de la șarje la șarje, cît și de la o oțelărie la alta, confirmă presupunerea că, atît modul de lucru cît și procedeul de elaborare determină puritatea oțelului. Astfel, se constată că în oțelurile provenite de la uzina unde se lucrează după procedeul fier vechi—fontă, conținutul total de incluziuni este în general mai mic (media 0,0588%) decît la cealaltă uzină (media 0,102%) la care, deși s-a trecut la procedeul fontă lichidă—fier vechi—minereu, modul de lucru a rămas aproximativ același ca la procedeul fier vechi—fontă (fig. 3).

Studiind răspîndirea conținuturilor de incluziuni față de valoarea medie (abaterea medie pătratică la șarjele de la prima uzină fiind $8{,}9 \cdot 10^{-4}$, iar la cea de-a doua uzină $26{,}7 \cdot 10^{-4}$) dă dreptul să se afirme— conform criteriului Fischer — cu o certitudine de 95% că uzina A lucrează mai uniform decît uzina B.

Influența metodei și procedeului de elaborare se face simțită și în ceea ce privește natura incluziunilor. În cazul uzinei A predomină conținutul de incluziuni stabile, iar în cazul uzinei B predomină incluziunile nestabile (fig. 4).

*) Prin incluziuni „nestabile" se înțeleg incluziunile solubile în HCl (10%), care sînt FeO și MnO liberi sau soluțiile de FeO și MnO.

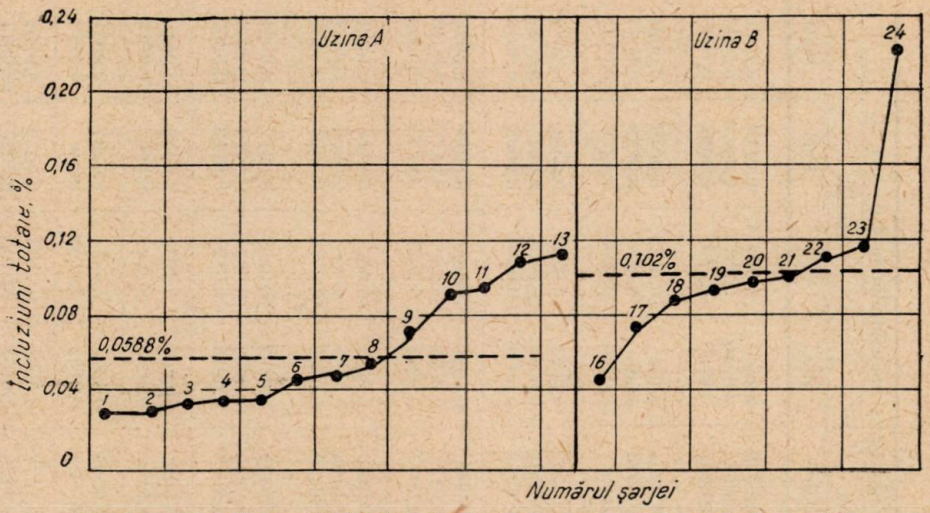


Fig. 3. — Variaţia conţinutului de incluziuni nemetalice în oţelurile studiate.

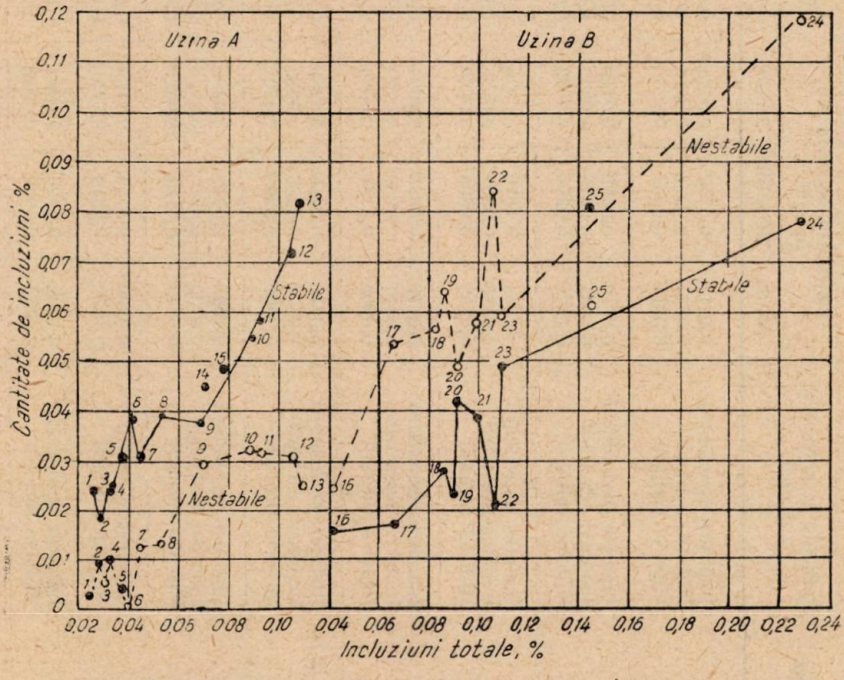


Fig. 4. — Variaţia conţinutului de incluziuni stabile şi nestabile din oţel în funcţie de conţinutul total de incluziuni.

Tabela 2

Compoziția incluziunilor în cursul elaborării

Nr. șarjei	Perioada de colectare a probei	Conținutul de incluziuni în oțel %			Compoziția incluziunilor față de oțel %					
					Nestabile		Stabile			
		Totale	Nestabile	Stabile	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO
3	Înaintea dezoxidării	0,1213	0,0752	0,04614	0,0230	0,0520	urme	0,00074	0,0118	0,0336
	Înaintea evacuării	0,0341	0,0223	0,0118	0,0139	0,0084	0,0040	0,0017	0,0044	0,0017
	Mijlocul turnării	0,0315	0,0067	0,0250	0,0010	0,0055	0,0035	0,0157	0,0009	0,0049
13	Înaintea dezoxidării	0,0618	0,0499	0,0119	0,0195	0,0304	urme	0,0079	0,0019	0,0021
	Înaintea evacuării	0,1031	0,0679	0,0352	0,0141	0,0538	urme	0,0307	0,0028	0,0017
	Mijlocul turnării	0,1078	0,0255	0,0823	0,0255	urme	0,0380	0,0133	0,0209	0,0101
2	Înaintea dezoxidării	0,2754	0,1876	0,0878	0,1139	0,0737	0,0055	0,0203	0,0581	0,0039
	Înaintea evacuării	0,0433	0,0297	0,0136	0,0236	0,0061	0,0015	0,0034	0,0075	0,0012
	Mijlocul turnării	0,0297	0,0098	0,0199	0,0045	0,0053	0,0034	0,0084	0,0068	0,0013
10	Înaintea dezoxidării	0,0178	0,0084	0,0094	0,0021	0,0063	0,0058	urme	0,0015	0,0024
	Înaintea evacuării	0,0471	0,0249	0,0222	0,0128	0,0121	0,0028	urme	0,0178	0,0016
	Mijlocul turnării	0,0900	0,0336	0,0564	0,0262	0,0074	0,0398	0,0028	0,0133	0,0005
11	Înaintea dezoxidării	0,0745	0,0456	0,0289	0,0346	0,0110	0,0084	0,0061	0,0110	0,0031
	Înaintea evacuării	0,0577	0,0255	0,0322	0,0147	0,0108	0,0045	urme	0,0256	0,0021
	Mijlocul turnării	0,0920	0,0328	0,0592	0,0178	0,0150	0,0369	0,0191	0,0025	0,0007
7	Înaintea dezoxidării	0,1025	0,0765	0,0260	0,0326	0,0439	0,0133	0,0069	0,0037	0,0021
	Înaintea evacuării	0,0735	0,0560	0,0175	0,0315	0,0245	0,0032	0,0041	0,0061	0,0041
	Mijlocul turnării	0,0447	0,0128	0,0319	0,0114	0,0014	0,0076	0,0124	0,0112	0,0007
12	Înaintea evacuării	0,0300	0,0195	0,0105	0,0150	0,0045	0,0006	0,0034	0,0046	0,0019
	Mijlocul turnării	0,1050	0,0319	0,0731	0,0209	0,0110	0,0055	urme	0,0663	0,0013
1	Înaintea dezoxidării	0,1202	0,0920	0,0282	0,0531	0,0389	0,0024	urme	0,0237	0,0021
	Mijlocul turnării	0,0284	0,0032	0,0252	0,0004	0,0028	0,0135	0,0104	urme	0,0013
18	Înaintea evacuării	0,1725	0,1542	0,0223	0,0465	0,1077	0,0050	0,0020	0,0049	0,0104
	Mijlocul turnării	0,0863	0,0576	0,0287	0,0298	0,0278	0,0157	0,0103	0,0013	0,0014

Deosebirile în ceea ce priveşte procedeul de elaborare impun studierea separată a cauzelor care determină cantitatea de incluziuni nemetalice rămasă în oţelurile elaborate la cele două uzine.

Asupra naturii şi conţinutului de incluziuni nemetalice, în cursul elaborării, acţionează o serie de factori fizico-chimici.

Dintre factorii fizici mai importanţi care intervin în procesul de elaborare sînt : regimul termic al cuptorului (care depinde de caracteristicile constructive, de capacitatea termică şi de stadiul de funcţionare a cuptorului) starea şi calitatea materialelor refractare.

Aceşti doi factori determină durata perioadei de ajustare şi viteza de încărcare şi de topire a materialelor metalice, ceea ce după cum se ştie influenţează mersul proceselor din perioada următoare.

Elaborarea oţelului fiind un proces eterogen complex, factorii fizico-chimici care acţionează nu sînt aceiaşi în tot cursul elaborării, ci se schimbă după perioadă. Dintre factorii cunoscuţi, unii se pot măsura cu precizie suficientă, ca de exemplu : variaţia compoziţiei băii în cursul elaborării, durata perioadelor caracteristice de elaborare, viscozitatea, bazicitatea şi temperatura zgurii ş.a.

Fiecare din aceşti factori poate avea influenţă asupra cantităţii de impurităţi, care rezultă din procesele de elaborare, însă modul şi intensitatea cu care acţionează nu se pot determina teoretic, deoarece unii nu pot fi cuprinşi în valori numerice.

Primele două perioade de elaborare, adică perioada de ajustare şi perioada de încărcare—încălzire—topire au numai o influenţă indirectă asupra conţinutului de incluziuni din oţelul finit, prin modul cum acestea influenţează mersul perioadelor următoare. S-a constatat că prelungirea perioadei de încărcare—topire în cuptorul Siemens-Martin duce la supraoxidarea băii în momentul topirii. Conţinutul de oxigen din baia metalică la topire poate face parte din ansamblul de factori care influenţează cantitatea de incluziuni oxidice rămase în oţel la sfîrşitul afinării, însă nu constituie un factor principal şi direct. Influenţa lui se manifestă mai mult asupra proceselor fizico-chimice de la afinare şi în special asupra procesului de decarburare. Nu trebuie însă ignorat nici faptul că toate procesele care au loc în complexul fizico-chimic în care se elaborează oţelul sînt determinate, în afară de compoziţia şi temperatura băii metalice, şi de compoziţia şi starea fizică a zgurii, de atmosfera cuptorului, de temperatură etc. De aceea nu trebuie să ne aşteptăm să găsim o relaţie precisă între conţinutul de oxigen din baie în momentul topirii şi conţinutul de incluziuni oxidice din oţelul finit. Ceea ce trebuie reţinut este că, cu cît durata perioadei de topire este mai mare, cu atît mai mult creşte conţinutul de incluziuni din oţelul finit, datorită mersului rece (viscozităţii oţelului) şi supraoxidării băii.

Pentru ca să se asigure obţinerea unor oţeluri de calitate, atît în ceea ce priveşte conţinutul de incluziuni, cît şi conţinutul de gaze, în literatură se recomandă ca viteza de decarburare să depăşească o limită critică, care variază cu capacitatea cuptorului şi cu regimul termic al acestuia.

În cazurile studiate, viteza medie de decarburare a variat în limite mari, fiind de cele mai multe ori mai mică decît viteza critică corespunză-

toare capacității cuptorului. Viteza finală a depășit de multe ori valorile de la începutul afinării.

Delimitarea clară a celor două subperioade de fierbere — cu minereu și fără minereu — nu a fost posibilă în condițiile de lucru în care a avut loc cercetarea, de aceea nici nu s-a stabilit o relație între caracteristicile acestor subperioade și conținutul de incluziuni.

Lipsa aceasta de legătură nu poate să fie reală, deoarece este un fapt constatat că oțelurile care nu „fierb" suficient sînt murdare.

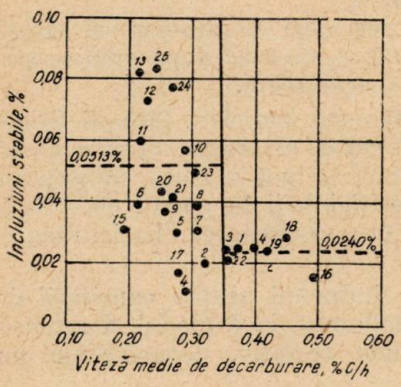


Fig. 5. — Variația conținutului de incluziuni stabile din oțel cu viteza medie de decarburare.

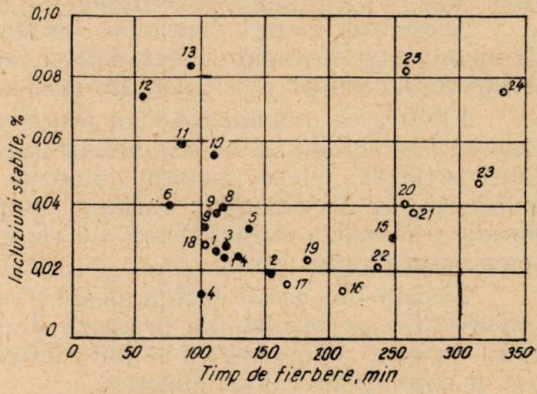


Fig. 6. — Variația conținutului de incluziuni stabile din oțel cu durata afinării.

Din figura 5 se vede că suprafața cîmpului de variație a conținutului de incluziuni stabile cu viteza medie de decarburare se poate împărți în două domenii și anume : un domeniu în care vitezele medii de decarburare sînt mai mici de 0,35% C/h, domeniu în care împrăștierea punctelor reprezentative față de valoarea medie a conținutului de incluziuni stabile (0,0513%) este foarte mare (abaterea medie pătratică fiind $510 \cdot 10^{-6}$) și un domeniu cu viteze de decarburare mai mari de 0,35% C/h, în care împrăștierea punctelor reprezentative a conținutului de incluziuni față de valoarea medie (0,024%) este foarte mică (abaterea medie pătratică $17{,}5 \cdot 10^{-6}$).

Avînd în vedere cele de mai sus, pe baza criteriilor statisticei matematice, se poate afirma că diferența dintre cele două domenii este semnificativă, iar conținutul de incluziuni din oțel va fi mai mic cînd viteza de decarburare va fi mai mare, certitudinea statistică a ultimei afirmații fiind de 99%. Pentru a avea oțel cu puține incluziuni nemetalice trebuie deci ca viteza de decarburare să fie mai mare decît viteza critică.

Calitatea oțelului este determinată nu numai de intensitatea fierberii ci și de durata acesteia (fig. 6). Din figură se constată că există o durată optimă, care în cazul procedeului fier vechi-fontă este de 100—150 minute (uzina A), iar în cazul procedeului fontă lichidă-fier vechi-minereu este de 150—200 minute.

Pentru a asigura fierberea băii timp de 1,5—2,5 ore cu o viteză medie de decarburare de minimum 0,35% C/h rezultă că încărcătura trebuie astfel

compusă încît, ținînd seama de condițiile de oxidare din perioada încărcare—încălzire—topire, să rămînă în baie, cînd totul este topit, un surplus de carbon de 0,6—0,9% C, față de acel necesar la punctul de oprire (valorile mici fiind indicate pentru cuptoarele de capacitate mare, iar valorile mari pentru cuptoarele de capacitate mică). Or, la șarjele urmărite se constată tocmai contrariul (fig. 7); șarjele elaborate în cuptorul de 7 tone (uzina A) au avut conținut de carbon sub limita minimă, iar la șarjele elaborate în cuptoare de 50—60 tone (uzina B) surplusul de carbon a fost peste limita maximă.

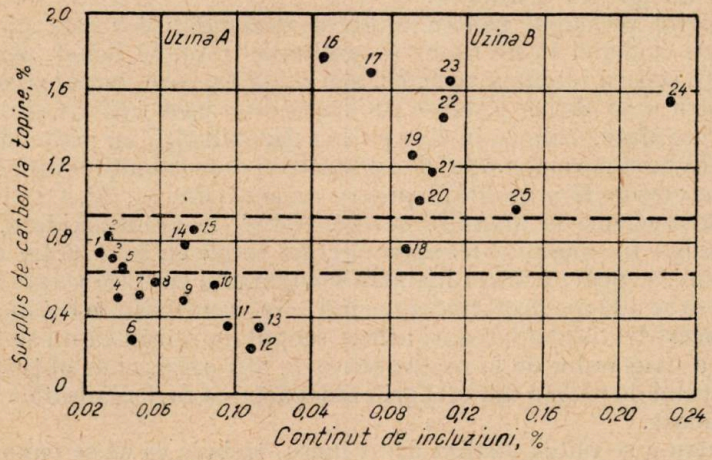


Fig. 7. — Variația conținutului de incluziuni din oțel cu surplusul de carbon la topire.

ceea ce explică și conținutul total de incluziuni atît de ridicat din oțelurile studiate. Din figura 7 se vede că, șarjele la care surplusul de carbon la topire este în limitele indicate (șarjele 1, 2, 3) au un conținut mic de incluziuni nemetalice totale în oțelul finit (<0,03%). Excepția prezentată de șarjele 14 și 15 se explică prin faptul că în cursul afinării s-a adăugat feromangan pentru a menține conținutul de mangan ridicat în baie. Adaosul de feromangan în cursul afinării frînează decarburarea prelungindu-se astfel durata afinării.

Dacă surplusul de carbon la topire este prea mic va trebui să nu se respecte fie viteza de decarburare, fie durata de fierbere, care am văzut că au influență asupra purității oțelului.

Se știe că în procesul de afinare, unul din cele mai importante roluri îl are zgura, care prin compoziția și prin proprietățile ei fizice determină mersul afinării și în special viteza de decarburare.

Dacă se admite că puritatea oțelului depinde de mersul afinării, înseamnă că ar fi trebuit ca între diferitele caracteristici ale zgurii $\left(\frac{(CaO)}{(SiO_2)}\right.$; $\%\,\Sigma\,(FeO)$; $\%\,(MnO)$ viscozitate ș. a.$\left.\right)$ și conținutul de incluziuni din oțel să existe relații definite. Faptul că nu s-au găsit asemenea relații se poate explica

prin aceea că influența lor se produce indirect, în măsura în care influențează viteza de decarburare, care după cum se știe este determinată în primul rînd de viteza de degajare a oxidului de carbon format, deci de fierbere.

Perioada cea mai importantă în ceea ce privește conținutul de incluziuni din oțel este însă perioada de dezoxidare, prin care se îndepărtează o parte din oxidul fieros, care nu a fost folosit în procesul de afinare. Trebuie însă să se aibă totdeauna în vedere că procesele care au loc în perioada de dezoxidare nu pot anula decît în parte consecințele dăunătoare ale unei conduceri neîngrijite a afinării.

Criteriul principal pentru alegerea dezoxidanților este ca produsele acestora cu oxigenul să fie fluide și insolubile în oțelul lichid, pentru ca ele să se poată separa înaintea turnării, sau după turnare, înaintea solidificării.

Pentru a se obține produse de dezoxidare ușor fuzibile și cu tendință mare de coagulare, ordinea în care se dau dezoxidanții nu poate să fie întîmplătoare. În mod normal modul de adăugare al dezoxidanților este determinat de ordinea crescîndă a afinității pentru oxigen (Mn, Si, Al, Ca etc.), putînd să se facă inversări în anumite cazuri. Astfel, la predezoxidare, siliciul se poate adăuga fie înaintea manganului, fie după el, în funcție de regimul manganului ; se poate adăuga înaintea manganului cînd [Mn] este în creștere, și trebuie să se adauge după mangan cînd [Mn] scade, sau se regenerează slab.

În acest fel dezoxidarea își atinge scopul, în sensul că nu se face numai o trecere a oxigenului de la oxidul fieros la alți oxizi, ci se obține o scădere a conținutului de oxigen din oțel prin îndepărtarea mai avansată a produselor de dezoxidare.

Pentru a se putea analiza acest lucru, trebuie ca să se cunoască conținutul de [FeO] din momentul dezoxidării. Determinarea se poate face cu aproximație suficientă și în timp util pe baza conținutului de carbon, fie prin calcul, fie pe baza diagramelor de solubilitate a oxigenului în fier în prezența carbonului. Valorile obținute astfel trebuie însă să fie corectate în funcție de condițiile locale pentru fiecare cuptor în parte, prin determinarea conținutului real de oxigen (după o metodă obișnuită) la un număr suficient de șarje și prin compararea valorilor obținute cu valorile determinate pe baza conținutului de carbon să se determine factorul de corecție.

Cantitatea de produse de dezoxidare care ia naștere trebuie să fie proporțională cu cantitatea de oxigen din oțel, în momentul dezoxidării. Din această cantitate, o parte se va ridica în zgură, iar altă parte va rămîne prinsă în oțel sub formă de incluziuni nemetalice.

Cantitatea de oxigen îndepărtată din oțel se poate aprecia pe baza cantității de dezoxidanți arși.

În măsura în care condițiile de lucru conduc la o relație de proporționalitate între cantitatea de incluziuni care iau naștere la dezoxidare și cantitatea care rămîne în oțel se pot determina relații între arderea de dezoxidanți și cantitatea de incluziuni rămasă în oțel.

În cazurile studiate s-a constatat că, cu cît arderea de dezoxidant este mai mare, cu atît conținutul de incluziuni rămas în oțel este mai mic.

Dacă în momentul afinării șarjei se produce regenerarea manganului mai mult de 20% față de [Mn] la începutul regenerării, conținutul de inclu-

ziuni este mic, chiar cînd arderea de dezoxidanți este mică, deoarece în acest caz, baia nu este supraoxidată înaintea dezoxidării.

Arderea mică de mangan și de siliciu din dezoxidanți nu înseamnă totdeauna că baia nu a fost prea oxidată în momentul dezoxidării, ci, fie că produsele de dezoxidare nu au avut timp să se depună, deci se va găsi un conținut mare de SiO_2 în incluziuni, fie că siliciul s-a adăugat o dată cu aluminiul, care fiind un dezoxidant mai puternic consumă oxigenul și în consecință în incluziuni se va găsi mult Al_2O_3, deoarece Al_2O_3 nu se poate coagula și deci nu se va putea separa, iar oțelul va fi murdar.

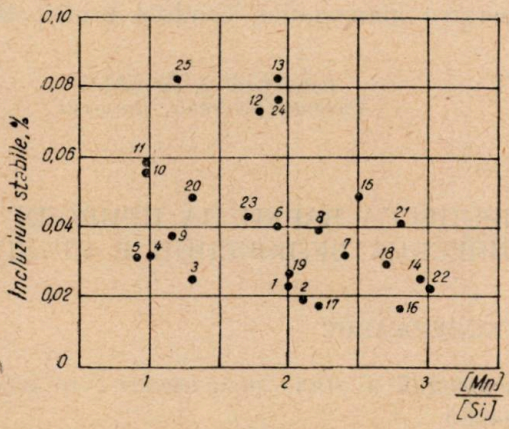


Fig. 8. — Variația conținutului de incluziuni din oțel cu raportul $\frac{[Mn]}{[Si]}$.

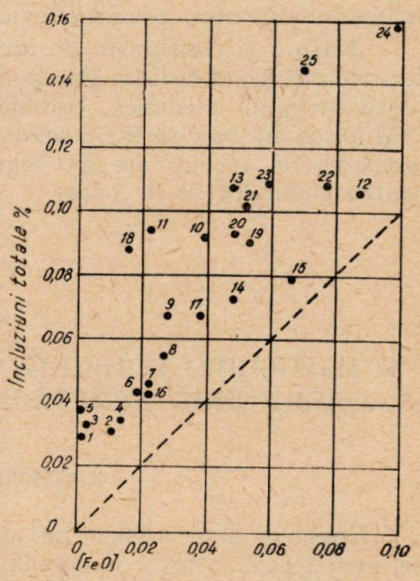


Fig. 9. — Variația conținutului de incluziuni din oțel cu % [FeO].

Creșterea raportului dintre conținutul de mangan și de siliciu rămas în oțel duce la o scădere a conținutului de incluziuni stabile rămase în oțel (fig. 8), deoarece produsele de dezoxidare rezultate la un raport mai mare sînt mai fluide, deci separarea lor din oțel se face mai ușor.

Conținutul de incluziuni din oțel este determinat, în cazul șarjelor cercetate, de conținutul de [FeO] (fig. 9), sensul de variație menținîndu-se paralel și deasupra dreptei care ar rezulta dacă incluziunile ar consta exclusiv din FeO (linia întreruptă).

Această relație, asociată cu arderile mari de dezoxidanți, arată ce mare importanță are pentru puritatea oțelului cunoașterea gradului de oxidare al băii înaintea dezoxidării, apoi predezoxidarea și respectarea ordinei de adăugare a dezoxidanților.

Procesul de elaborare a oțelului calmat se încheie cu completarea dezoxidării în oala de turnare, unde oțelul trebuie să se țină un anumit timp pentru ca produsele de dezoxidare să se ridice în zgură. Timpul optim de menținere în oala de turnare în cazurile cercetate a fost de 20—25 minute, cu condiția să fie respectată temperatura de evacuare.

Din acest studiu se pot trage următoarele concluzii :

Conținutul și natura incluziunilor nemetalice din oțel depind de modul cum a fost condusă elaborarea de la ajustare și pînă la evacuare.

Dintre factorii fizico-chimici de la afinare, viteza de decarburare, și durata de fierbere, au influență directă asupra conținutului de incluziuni din oțel, pentru care trebuie să se respecte compunerea încărcăturii. Proprietățile fizice și chimice ale zgurii influențează numai indirect conținutul de incluziuni din oțel, prin modul cum influențează decarburarea.

Natura și conținutul de incluziuni din oțel, depind de cantitatea de dezoxidanți și de ordinea lor de adăugare, însă pentru ca dezoxidarea să-și poată îndeplini misiunea, trebuie ca înainte de dezoxidare conținutul de oxid fieros din baie să fie în scădere. Acest lucru se întîmplă cînd la sfîrșitul perioadei de afinare are loc regenerarea manganului, condiție principală pentru ca oțelul să fie curat.

Laboratorul de siderurgie,
Institutul politehnic, București

К ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА ВАРКИ НА ПРИРОДУ И СОДЕРЖАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Природа неметаллических включений в стали показывает, что они являются результатом процесса варки.

Изучение физико-химических факторов при варке, которые влияют на природу и содержание неметаллических включений в стали, было произведено на основе данных, полученных при анализе условий варки 25 плавок некипящей стали, проведенных в основной мартеновской печи.

На основе полученных результатов можно утверждать, что природа и содержание неметаллических включений в стали определяются условиями проведения плавки от заправки печи до заливки.

Из всех физико-химических факторов при доводке прямое влияние на содержание включений в стали имеет скорость обезуглероживания и продолжительность периода кипения, для чего нужно, в первую очередь, строго соблюдать состав загрузки. Физические и химические свойства шлака влияют лишь косвенно на содержание включений в стали, поскольку они влияют на обезуглероживание.

Количество раскислителей и порядок их загрузки также определяют природу и содержание включений, но, для того чтобы раскисление достигло своей цели, перед этой операцией содержание закиси железа должно убывать. Это происходит тогда, когда к концу периода доводки имеет место регенерирование марганца, что является главным условием получения чистой стали.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка для выделения включения из стали электролитическим путем.

Рис. 2. — Изменение содержания закиси железа в включениях $(FeO)_i$, с изменением содержания закиси железа в стали $(FeO)_t$.

Рис. 3. — Изменение содержания неметаллических включений в изученных сталях.

Рис. 4. — Изменение содержания устойчивых и неустойчивых включений в стали в зависимости от общего содержания включений.

Рис. 5. — Изменение содержания устойчивых включений в стали в зависимости от средней скорости обезуглероживания.

Рис. 6. — Изменение содержания устойчивых включений в стали в зависимости от продолжительности доводки.

Рис. 7. — Изменение содержания включений в стали с изменением избытка углерода при плавке.

Рис. 8. — Изменение содержания включений в стали в зависимости от соотношения $\frac{[Mn]}{[Si]}$.

Рис. 9. — Изменение содержания включений в стали в зависимости от % [FeO].

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU PROCESSUS D'ÉLABORATION SUR LA NATURE ET LA TENEUR EN INCLUSIONS NON MÉTALLIQUES DE L'ACIER

RÉSUMÉ

La nature des inclusions non métalliques dans l'acier indique qu'elles sont le résultat du processus d'élaboration.

L'étude des facteurs physico-chimiques de l'élaboration, qui influencent la nature et la teneur en inclusions non métalliques de l'acier, a été faite sur la base des données obtenues en suivant l'élaboration de 25 charges d'acier calmé, effectuées au four Martin basique.

Les résultats obtenus permettent d'affirmer que la nature et la teneur en inclusions non métalliques de l'acier sont déterminées par la façon dont l'élaboration a été conduite, depuis l'ajustage du four jusqu'au coulage.

Parmi les facteurs physico-chimiques de l'affinage, la vitesse de décarburation et la durée de la période d'ébullition ont une influence directe sur la teneur en inclusions de l'acier, ce qui exige en premier lieu une composition rigoureuse de la charge. Les propriétés physiques et chimiques des scories n'agissent qu'indirectement sur la teneur en inclusions de l'acier, par la manière dont elles influencent la décarburation.

La quantité de désoxydants et l'ordre de leur addition aussi déterminent la nature et la teneur en inclusions ; mais, pour que la désoxydation atteigne son but, il faut qu'avant cette opération la teneur en oxyde ferreux aille en diminuant. Le fait se produit lorsque la régénération du manganèse a lieu à la fin de la période d'affinage, condition primordiale de pureté de l'acier.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation pour la séparation des inclusions de l'acier par voie électrolytique.

Fig. 2. — Variations de la teneur en oxyde ferreux des inclusions $[FeO]_i$, fonction de la teneur en oxyde ferreux de l'acier $[FeO]_l$.

Fig. 3. — Variations de la teneur en inclusions non métalliques dans les aciers étudiés.

Fig. 4. — Variations de la teneur en inclusions stables et instables de l'acier, fonction de la teneur totale en inclusions.

Fig. 5. — Variations de la teneur en inclusions stables de l'acier, fonction de la vitesse moyenne de décarburation.

Fig. 6. — Variations de la teneur en inclusions stables de l'acier, fonction de la durée de l'affinage.

Fig. 7. — Variations de la teneur en inclusions de l'acier, en raison du surplus de carbone à la fusion.

Fig. 8. — Variations de la teneur en inclusions de l'acier en raison du rapport $\frac{[Mn]}{[Si]}$.

Fig. 9. — Variations de la teneur en inclusions de l'acier, fonction du taux de [FeO].

ÎNCERCĂRI DE VALORIFICARE ASUPRA UNOR MINEREURI SĂRACE DE FIER MANGANOASE

DE

D. TOTOESCU şi A. STECLACI

Prin dezvoltarea continuă a industriei grele se pune şi la noi în ţară problema valorificării minereurilor sărace.

În lucrarea de faţă, s-au studiat posibilităţile de valorificare a minereurilor din regiunea Vaşcău-Moneasa, din Munţii Apuseni. Cea mai mare parte din aceste zăcăminte fac parte din categoria minereurilor sărace de fier, silicioase şi cu un conţinut mai ridicat de mangan.

I. COMPOZIŢIA CHIMICĂ A MINEREURILOR

Aceste zăcăminte se găsesc depuse sub forma unor lentile în regiunea de eroziune a unor strate de calcar; cea mai mare parte din ele sînt de culoare cărămizie-brună, sînt friabile şi au un aspect pămîntos.

Pentru acest studiu s-au colectat, la faţa locului din puţurile de foraj, o serie de probe sistematice.

Tabela 1

Componenţi \ Proba nr.	1	2	3	4	5	6	7
Fe_2O_3	34,53	25,50	24,75	29,50	37,00	10,70	8,75
Al_2O_3	14,16	19,50	—	—	—	—	—
MnO	13,17	9,81	7,35	6,58	10,10	1,80	0,63
SiO_2	23,50	30,90	20,40	22,40	23,50	51,10	54,70
CaO	0,45	0,90	4,30	1,50	0,72	1,80	0,84
P_2O_5	0,14	0,16	0,04	0,16	0,19	0,10	0,36
S	—	—	0,23	0,20	0,35	0,51	0,64

În tabela 1 sînt arătate mai multe analize din care se poate aprecia valoarea acestor zăcăminte [1].

Din analizele arătate în tabela 1, cu excepția probelor 6 și 7, care au un conținut de fier prea scăzut, se constată că celelalte pot fi considerate ca minereuri sărace silicioase cu un conținut de 24— 37% Fe_2O_3 și circa 7—13% MnO. În aceste minereuri fierul se găsește sub formă de limonit, hematit etc., iar manganul sub formă de piroluzită, psilomelan etc.

Din probele 1 și 2 se constată că în afară de silice ele mai au un conținut ridicat de alumină ; acești doi componenți se găsesc mai ales sub formă de argilă, căreia i se datorește structura afînată și friabilă, precum și aspectul pămîntos al acestor minereuri.

II. CONSIDERAȚII ASUPRA POSIBILITĂȚII DE VALORIFICARE A MINEREURILOR DE LA VAȘCĂU-MONEASA

S-a arătat că aceste zăcăminte fac parte din clasa de minereuri sărace, silicioase și cu un conținut ridicat de mangan, totuși ultimul component se găsește într-o proporție prea mică așa că nu se poate lua în considerație decît extragerea fierului.

Utilizarea sa directă în furnal nu este posibilă din cauza conținutului ridicat de silice și scăzut de fier, cu toate că friabilitatea minereului n-ar constitui un neajuns în plus, deoarece s-ar putea aglomera ușor datorită conținutului de argilă.

Datorită compoziției chimice și friabilității, linia justă de valorificare a acestor minereuri ar fi concentrare prealabilă ; de aceea în primele noastre încercări am urmărit s-o realizăm fie prin levigare, fie prin separare magnetică pe probe supuse în prealabil la o prăjire magnetizantă la temperatura de 570°C. Prin aceste încercări nu s-a ajuns la obținerea de concentrate satisfăcătoare, cu toate că aceleași metode fiind aplicate chiar la bauxite au dus la unele rezultate pozitive [2]. Noi am ajuns la concluzia că este puțin probabilă posibilitatea de realizare a unei concentrări rentabile, din punct de vedere economic, datorită următorilor factori

— repartiției uniforme și gradului de dispersie înaintat al componenților mineralogici și

— mai ales conținutului ridicat de argilă, care produce multe neajunsuri în procesele de concentrare.

Este bine cunoscut faptul că minereurile cu un conținut de mangan de peste 3%, nu se pot prelucra după procedeul Krupp-Renn, din cauza acțiunii fluidizante a silicaților de mangan [3]. Avînd în vedere că aceste minereuri sînt silicioase și au un conținut ridicat de alumină care mărește viscozitatea zgurelor, în acest studiu noi am urmărit să stabilim dacă cu aceste minereuri nu s-ar putea obține totuși zguri, care să permită prelucrarea lor după acest procedeu.

Procedeul Krupp-Renn are o serie de avantaje [4] se lucrează cu zguri acide în care raportul molar CaO/SiO_2 poate avea o valoare chiar mai mică de 0,2 ; sînt necesare numai adaosuri mici de var ; nu se folosește cocs de calitate ; sulful în proporție de 80% se pierde în gazele de ardere ; fosforul se regăsește în lupele de fier, numai într-o proporție de 60%, iar restul se repartizează între zgură și gazele de ardere ; dintre ceilalți

componenți prezenți în minereurile Vașcău-Moneasa, silicea nu se reduce iar oxizii de mangan rămîn în mare parte neredușiîn zgură și numai circa 20% se reduc trecînd în porțiunea metalică [5].

Aplicarea procedeului Krupp-Renn la minereuri silicioase se bazează pe formarea unui eutectic cu temperatura de topire la 1160°C (23,3% CaO, 14,7% Al_2O_3 și 62% SiO_2) în sistemul ternar $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, în cîmpul de parageneză; silicat monocalcic-anortit ($CaO.Al_2O_3.SiO_2$) — — tridimit [6].

Dacă presupunem că în probele de minereuri 1 și 2 fierul s-ar reduce, atunci luînd în considerare numai componenții principali (MnO, Al_2O_3 și SiO_2), zgurile rezultate ar avea compoziția chimică arătată în tabela 2.

Tabela 2

Proba	MnO	Al_2O_3	SiO_2
1	26,42	28,19	45,37
2	16,38	32,35	51,27

În diagrama arătată în figura 1, care reprezintă izotermele sistemului $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ [7], aceste zguri s-ar plasa în punctele 1 și 2.

Din diagrama arătată rezultă că și în aceste produse s-ar forma faza lichidă între 1160 — 1200°C, ca și în cazul zgurilor Krupp-Renn. Zgura

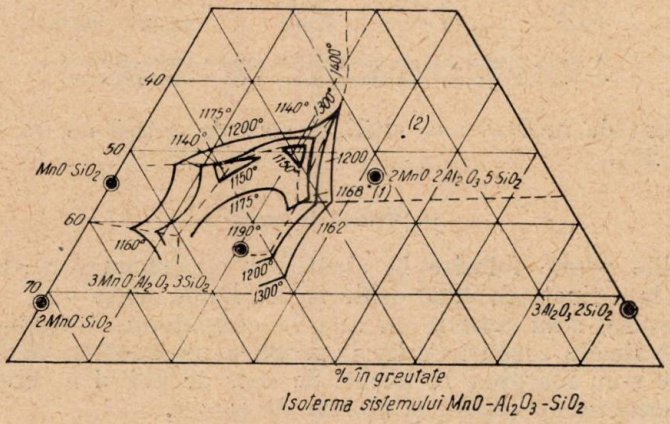


Fig. 1. — Izoterma sistemului $MnO-Al_2O_3-SiO_2$.

rezultată însă nu are calități corespunzătoare, deoarece pe de o parte în aceste condiții reducerea oxizilor de fier se face foarte greu, iar pe de altă parte intervine fluiditatea și topirea incongruentă a silicaților de mangan [8].

În partea experimentală, care urmează, făcînd diferite adaosuri, am urmărit să obținem zguri cu mangan, care să posede aceleași însușiri ca ale zgurilor Krupp-Renn obișnuite.

III. PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. Materii prime

Pentru încercări, s-au utilizat două din probele de minereu, colectate în regiunea Vaşcău-Moneasa, pe considerentul că au un conținut de fier încă valorificabil și din ele se găsesc rezerve mai importante. De asemenea pentru alcătuirea amestecurilor s-a utilizat marmură și dolomită. Compoziția materiilor prime este arătată în tabela 3.

Tabela 3

Componenții probei	Proba 1*)	Proba 2**)	Marmură	Dolomită
Fe_2O_3	34,50	25,50	R_2O_3 0,56	0,26
Fe	24,15	17,90	—	—
MnO_2	16,14	12,03	—	—
Mn	10,20	7,60	—	—
SiO_2	23,50	30,90	0,38	1,52
Al_2O_3	14,16	19,50	—	0,38
CaO	0,45	0,90	55,25	30,90
MgO	urme	urme	0,35	20,80
P_2O_5	0,14	0,16	—	—
P.C.	14,00	13,90	43,32	46,46

*) Proba 1: Moneasa, punctul Mormînți, puțul 6 adîncimea 20—23 m.
**) Proba 2: Moneasa, punctul Mormînți, puțul 4 adîncimea 33 m.

Ca agent de reducere s-a utilizat cocs de petrol cu un conținut de cenușă sub 2%.

B. Metoda de lucru

Materiile prime folosite la alcătuirea amestecurilor s-au măcinat în prealabil la o finețe de 4900 ochiuri/cm². După aceea s-au omogenizat prin amestecare, s-au umezit cu apă la consistența corespunzătoare și s-au modelat din ele corpuri sferice de probă cu un diametru de 20—25 mm. După uscare s-au îngropat în bucăți de cocs de petrol în creuzete, care s-au închis ermetic cu capace și mortar de șamot.

Creuzetele astfel pregătite s-au încălzit apoi timp de 3 ore într-un cuptor electric cu baghete de silit și cu regulator automat, la temperaturi variind între 1100 — 1300°C. Despachetarea creuzetelor s-a făcut după răcire la aer.

Amestecarea intimă a cocsului fin măcinat cu celelalte materii prime ar fi produs o reducere mai puternică, în schimb excesul de cărbune ar fi împiedecat aglomerarea granulelor de fier [9].

Tendința de aglomerare și separare a granulelor metalice este determinată de temperatura de încălzire și natura zgurei : dintre însușirile zgurei rolul cel mai important îl joacă viscozitatea ei și tensiunea superficială la interfața dintre metal și zgură. Dacă viscozitatea se găsește în anumite

limite, iar tensiunea superficială este mare, particulele reduse de fier au tendință pronunțată de aglomerare, formînd granule care plutesc în zgură și au un diametru care poate atinge chiar 1 cm. Astfel prin probe statice se pot pune în evidență anumite calități a zgurilor în ceea ce privește eventuala lor comportare în procedeul Krupp-Renn, chiar în condiții mai bune față de probele dinamice, a căror realizare practică este mai anevoioasă.

În ceea ce privește aspectul corpurilor de probă — după răcire — în raport cu temperatura de încălzire, se observă că dacă aceasta a fost prea scăzută și nu s-a putut forma fază lichidă, atunci corpurile de probă își păstrează aspectul pulverulent. Pe măsură ce se ridică temperatura și apare faza lichidă corpul de probă sinterizează, suferă contracții mai puternice și devine mai rezistent din punct de vedere mecanic. Cînd proporția de fază lichidă depășește anumite limite, corpurile de probă se vitrifică și suferă deformații mai puternice. Prin produse sinterizate înțelegem acelea care au o porozitate mai mare de 3—4%, iar cele vitrifiate practic nu mai au nici o porozitate.

În ceea ce privește aspectul corpurilor de probă, în raport cu tensiunea superficială la interfața dintre metal și zgură, se observă următoarele: dacă încălzirea s-a făcut la temperatura corespunzătoare, atunci, în cazul unei tensiuni superficiale mari, fierul redus se adună sub formă de granule la suprafață sau în centrul corpului de probă, dacă tensiunea superficială este mică atunci fierul redus, se adună de obicei sub forma unei pojghițe la suprafața corpului de probă.

C. Separarea fierului din zguri în sistemul CaO-MnO-Al_2O_3-SiO_2

În această parte a lucrării, s-au experimentat amestecuri de minereu și calcar, conducîndu-ne după principiile clasice ale procedeului Krupp-Renn [4]. Dacă se neglijează componenții care se găsesc în proporție mai mică de 1%, atunci, după reducerea fierului, zgurile rezultate fac parte din sistemul CaO-MnO-Al_2O_3.

Adaosul de calcar s-a făcut în raport cu conținutul de bioxid de siliciu al minereului, raportul molar CaO/SiO_2 (indicele de bazicitate) a variat între 1/5 — 1/1; în urma unor probe preliminare nu s-au mai experimentat zgurile mai acide cum sînt cele cu care se lucrează frecvent în procedeul Krupp-Renn, deoarece față de conținutul de silice, cantitatea de calce adăugată ar fi fost prea mică și nu ar fi produs vreo modificare mai sensibilă asupra calității zgurilor.

Tabela 4

Minereul nr.	SiO_2 %	Grame marmură la 100 g minereu corespunzător rapoartelor molare de			
		1/5	1/3	1/2	1/1
1	23,5	8,55	14,25	22,0	42,5
2	30,9	11,25	18,75	28,1	56,2

Compoziția amestecurilor este arătată în tabela 4.

Corpurile de probă din cele patru tipuri de amestecuri corespunzătoare fiecărui minereu s-au încălzit reducător la temperatura de 1100, 1200 și 1300°C. Rezultatele obținute sînt arătate mai jos:

La temperatura de 1100°C (ambele minereuri) gradul de sinterizare crește cu cît indicele de bazicitate scade, astfel probele cu indicele de bazicitate 1/1 au încă un aspect pulverulent, au suferit numai un început slab de sinterizare și rezistența lor mecanică este redusă ; pe cînd cele cu indicele de bazicitate de 1/3 și 1/5 sînt deja bine sinterizate, prezintă o rezistență mecanică mai mare și au suferit o contracție mai puternică.

La această temperatură are loc și reducerea fierului, iar în pulberea măcinată se pot observa cu ajutorul lupei mici granule metalice.

La temperatura de 1200°C (ambele minereuri) gradul de sinterizare crește de asemenea cu cît indicele de bazicitate scade. Astfel probele cu raportul molar de 1/5 sînt vitrifiate, cele cu raportul molar de 1/3 și 1/2 sînt puternic sinterizate și prezintă o porozitate mică, iar cele cu raportul molar de 1/1 sînt mai puțin sinterizate, totuși suferă o contracție însemnată și prezintă o rezistență mecanică apreciabilă.

În pulberea măcinată a acestor probe, se observă de asemenea granule metalice mici, fără să se observe însă vreo tendință mai pronunțată de aglomerare.

La temperatura de 1300°C gradul de sinterizare crește cu cît indicele de bazicitate scade, avînd loc chiar vitrifierea amestecului, astfel corpurile de probă cu indicele de bazicitate 1/1 sînt puternic sinterizate, pe cînd cele cu indicele de bazicitate de 1/2, 1/3 și 1/5 sînt deja vitrifiate și au suferit deformații cu atît mai mari, cu cît indicele de bazicitate este mai mic ; la probele cu indicele de bazicitate mai mic, în afară de aceasta se observă fenomenul segregării, astfel se observă scurgerea și separarea unei zguri mai fluide de restul componenților, cu temperatură de topire mai înaltă.

În aceste probe porțiunea metalică redusă, se prezintă fie sub forma unor granule metalice mai mari fără să depășească sensibil 0,1 mm, fie sub forma unor pojghițe subțiri la suprafața corpului de probă.

Avînd în vedere că aceste încercări nu au dus la rezultate pozitive, nu s-a făcut nici analiza zgurei rezultate și nici analiza porțiunii metalice, care se poate separa cu magnetul. Luînd în considerare însă că se lucrează în creuzete închise iar reducerea se face prin intermediul oxidului de carbon rezultat din cocsul de petrol cu un conținut de cenușă foarte redus, compoziția chimică a zgurilor obținute trebuie să fie foarte apropiată de cea ipotetică, calculată pe baza materiilor prime utilizate.

D. Separarea fierului din zguri în sistemul CaO-MgO-MnO-Al_2O_3-SiO_2

Avînd în vedere că amestecurile de minereu și calcar nu au dus la rezultate pozitive, s-a trecut la experimentarea compozițiilor, care în afară de calce mai conțin și magnezie ; prezența ultimului component după cum vom vedea are o acțiune de omogenizare asupra zgurei.

Corpurile de probă s-au confecționat din amestecuri de minereu cu dolomit, respectiv de minereu, dolomit și calcar. Dacă nu se iau în considerare componenții prezenți în proporție mai mică de 1%, atunci, după reducerea fierului, zgurile rezultate vor face parte din sistemul quinar CaO-MgO-MnO-Al_2O_3-SiO_2.

Adaosul de calce și magnezie s-a făcut ca și la probele precedente în raport cu conținutul de silice din minereu ; raportul molar $\frac{CaO+MgO}{SiO_2}$ (indicele de bazicitate) a variat de asemenea între 1/5—1/1.

În tabela 5 este redată compoziția amestecurilor alcătuite.

Tabela 5

Minereul nr.	SiO_2 %	Grame dolomit pentru 100g minereu corespunzător raportului molar $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ de			
		1/5	1/3	1/2	1/1
1	23,50	7,85	13,00	19,60	39,20
2	30,90	10,30	17,25	25,80	51,50

Corpurile de probă din cele patru tipuri de amestecuri corespunzătoare celor două minereuri experimentate, s-au încălzit la temperatura de 1100, 1200 și 1300°C ; rezultatele obținute sînt arătate mai jos :

La temperatura de 1100°C (ambele minereuri) gradul de sinterizare crește cu cît indicele de bazicitate scade, corpurile de probă au indicele de bazicitate 1/1, sînt încă pulverulente și sînt numai slab sinterizate, cele cu indicele de bazicitate 1/2 și 1/3 sînt ceva mai puternic sinterizate, iar cele cu indicele de bazicitate 1/5 sînt deja bine sinterizate.

În pulberea măcinată se observă granule mici de fier redus.

La temperatura de 1200°C (ambele minereuri) gradul de sinterizare crește de asemenea, cu cît indicele de bazicitate scade, totuși chiar probele cu indicele de bazicitate 1/1 sînt deja relativ bine sinterizate.

În toate probele se observă granule metalice reduse ; granulele maxime cu dimensiuni de circa 1 mm se întîlnesc mai frecvent în amestecurile cu indicele de bazicitate de 1/5.

La temperatura de 1300°C (ambele minereuri) amestecurile cu indicele de bazicitate 1/5 s-au topit ; cea mai mare parte din material s-a scurs, formînd după răcire o topitură compactă, iar restul materialului a rămas sub forma unei pojghițe, conținînd incluse porțiuni metalice cu aspect spongios.

Amestecurile cu indicele de bazicitate 1/3, se prezentau sub forma unei mase vitrifiate de culoare galbenă și puternic deformate ; în aceste corpuri de probă metalul se adună, fie sub forma unei singure granule sferice mai mari, depășind chiar 1 cm diametru, fie sub forma mai multor granule sferice mai mici. Pe cașură granulele metalice au un aspect care variază de la fierul spongios cu incluziuni nemetalice, pînă la fonta albă compactă.

Corpurile de probă cu indicele de bazicitate 1/2 și 1/1 sînt de asemenea vitrifiate, avînd culoarea galbenă pînă la verzuie, iar porțiunea metalică este aglomerată în granule sferice mai mult sau mai puțin compacte avînd dimensiuni de ordinul milimetrilor.

Avînd în vedere că dintre toate probele, cele cu indicele de bazicitate 1/3 au dat cele mai bune rezultate, am alcătuit o serie de probe, mai apropiate de această compoziție și le-am tratat la temperatura de 1250°C. În tabela 6 sînt arătate compozițiile acestor amestecuri.

După încălzire toate corpurile de probe erau vitrifiate, iar culoarea zgurei rezultate a variat de la galben, pînă la verde deschis. Porțiunea

metalică era adunată sub formă de granule sferice, avînd aspect de fier spongios pînă la fonta albă. Mărimea și compactitatea granulelor depind de o serie de factori ca viteza de încălzire, gradul de tasare etc. condiții care nu s-au menținut constante în cursul încercărilor, așa că rezultatele nu erau perfect reproductibile.

Tabela 6

Minereul nr.	SiO_2 %	Grame dolomit la 100 g minereu corespunzător raportului molar $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ de		
		1/4	1/3	1/2,5
1	23,50	9,8	13,0	17,5
2	30,90	12,5	17,2	23,0

Pentru a vedea dacă separarea metalului nu s-ar putea face în condiții tot așa de bune și într-o zgură în care proporția de magnezie față de calce ar fi mai mică (și anume de 3/1), s-a alcătuit o altă serie de amestecuri de minereu, calcar și dolomit. Compoziția acestor amestecuri este arătată în tabela 7.

Tabela 7

Minereul nr.	SiO_2 %	Grame adăugate (dolomit și marmură) la 100 g minereu corespunzător raportului molar $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ egal cu :					
		1/4		1/3		1/2,5	
		marmură	dolomit	marmură	dolomit	marmură	dolomit
1	23,50	5,4	5,0	7,1	6,5	10,6	8,8
2	30,90	7,0	6,2	9,4	8,6	12,5	11,5

Aceste probe s-au încălzit de asemenea la temperatura de 1250°C. După încălzire corpurile de probă erau vitrifiate, însă s-a observat o tendință de segregare a zgurii, iar aglomerarea fierului s-a făcut sub formă de granule mai mici. Rezultă deci că raportul molar CaO/MgO de 1/1 are un efect ceva mai favorabil asupra aglomerării fierului, comparativ cu raportul molar de 3/1.

Din marele număr de încercări, produsele rezultate s-au analizat numai la probele reușite. Pentru acest scop probele s-au măcinat ; granulele metalice mai mari s-au separat manual, iar cele mai fine s-au separat de zgură cu ajutorul unui magnet.

Tabela 8

Proba nr.	Minereul folosit	Indicele de bazicitate	Compoziția zgurei					
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO
1	1	1/4	40,20	24,07	2,64	22,40	5,22	3,63
2	1	1/3	38,95	23,85	2,75	22,30	7,00	4,75
3	1	1/2,25	37,40	23,20	1,43	21,55	9,75	6,62
4	2	1/4	43,50	27,25	5,49	14,10	6,92	4,50
5	2	1/3	42,85	26,85	1,39	13,90	8,49	5,67
6	2	1/2,25	39,85	25,60	2,77	13,10	10,55	7,20

În tabela 8 dăm compoziția chimică a zgurilor rezultate după încălzire la 1250°C, din amestecurile arătate în tabela 6.

Din compoziția chimică a zgurilor rezultă că fierul s-a îndepărtat într-o proporție de peste 80% ; conținutul de fier rămas în zgură noi l-am calculat sub formă de Fe_2O_3, cu toate că se găsește în realitate, sub formă de FeO și fier metalic.

În tabela 9 dăm analiza chimică a metalului rezultat tot din probele tratate la 1250°C și alcătuit conform tabelei 6 ; pentru comparație arătăm în tabelă de asemenea și analiza metalului rezultat din proba cu indicele de bazicitate 1/3 (vezi tabela 5) tratată la 1300°C.

Tabela 9

Proba nr.	Felul probei	Raportul de saturație $\left(\frac{CaO+MgO}{SiO_2}\right)$	Temperatura de reducere °C	Analiza fierului %				
				C	Si	Mn	P	S
1	Minereu nr. 1	1/4	1 250	0,60	2,20	1,56	0,15	0,30
2	„ „ 1	1/3	1 250	1,30	0,50	0,15	0,15	0,25
3	„ „ 1	1/2,25	1 250	2,00	0,20	1,10	0,15	0,15
4	„ „ 1	1/3	1 300	0,20	2,50	5,00	0,25	0,60
5	Minereu nr. 2	1/4	1 250	0,50	2,00	2,80	0,30	0,25
6	„ „ 2	1/3	1 250	0,25	3,10	2,95	0,20	0,15
7	„ „ 2	1/2,25	1 250	0,30	1,50	1,70	0,30	0,55

Din rezultatele arătate se constată că metalul rezultat are o compoziție corespunzătoare cu cea a produsului Krupp-Renn obișnuit, cu excepția unui conținut de mangan mai ridicat, mai ales atunci cînd reducerea se face la o temperatură mai înaltă.

IV. INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

Prin încercările efectuate cu amestecuri de minereu și calcar, s-a confirmat faptul că extragerea fierului nu este posibilă prin procedeul Krupp-Renn, din cauza acțiunii fluidizante a silicatului de mangan. Sub influența acestei acțiuni, într-un interval mic de temperatură, tot amestecul trece din starea solidă într-o zgură fluidă, sau are loc separarea unei topituri mai fluide și mai bogate în mangan de restul masei.

Segregarea zgurei fluide se poate explica și din diagrama de echilibru (vezi fig. 2 dreapta întreruptă), dintre $CaO.SiO_2$-$MnO.SiO_2$ [10], compuși care pot interveni și în amestecurile preparate de noi. Astfel, se constată mai ales la 1250°C o deosebire mare între compoziția fazei solide, bogată în silicat de calciu și compoziția fazei lichide, bogată în silicat de mangan. Este just că în cazul amestecului de minereu și calcar nu intervine sistemul ternar CaO-MnO-SiO_2 (ca în cazul echilibrului între $CaO.SiO_2$ - $MnO.SiO_2$) ci intervine sistemul quaternar CaO-MnO-Al_2O_3-SiO_2, care încă nu este studiat ; totuși din încercările efectuate de noi

prezența unui conținut mai mare de alumină, nu micșorează ci din contra mărește puțin tendința de segregare. De altfel în sistemele cu conținut de oxid de mangan, tendința de licuație este bine cunoscută, chiar în sistemul binar $MnO\text{-}SiO_2$ [11].

În încercările efectuate cu amestecuri de minereu cu dolomit, respectiv minereu, dolomit și calcar, s-au obținut rezultate pozitive. În prezența excesului de silice, oxidul de magneziu joacă rol de fondant atît asupra silicatului monocalcic, cît și asupra anortitului, putînd forma eutectic

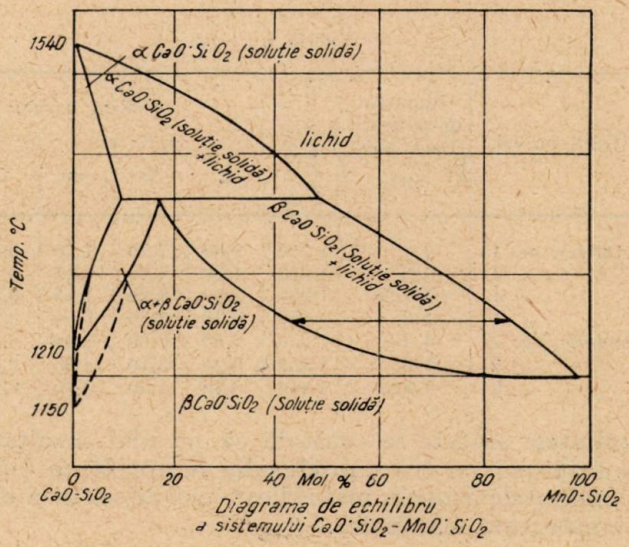


Fig. 2. — Diagrama de echilibru a sistemului $CaO\text{-}SiO_2\text{-}MnO.SiO_2$.

quaternar cu temperatura de topire de 1250°C [12] care este foarte apropiată de temperatura de topire a silicatului de mangan [11]. Este evident că apropierea dintre temperaturile de topire a diferiților componenți va evita topirea fracționată și scurgerea unei zguri mai bogate în mangan și deci separarea ei de restul masei.

În afară de această explicație, magnezia are o acțiune mai complexă; ea omogenizează amestecul la topire și se poate afirma că mărește coeziunea dintre diferiți componenți ai zgurei. Datorită conținutului ridicat de alumină, zgura rezultată are o viscozitate mai ridicată [13] în limite corespunzătoare de temperatură pentru separarea granulelor de fier cu toată acțiunea fluidizantă a oxidului de mangan și în parte chiar a oxidului de magneziu [14].

Afară de aceasta, este cunoscut faptul că zgurile de mangan au o adeziune mare față de produsele refractare și chiar față de suprafețele

metalice [15] în raport cu celelalte zguri. Dovada o constituie faptul că topituri asemănătoare cu oxid de mangan sînt utilizate ca flux pentru sudură automată [16]. Cu alte cuvinte se poate spune că la interfața dintre metal și zgurile cu mangan, există o tensiune superficială mică, fapt care va îngreuia aglomerarea granulelor de fier reduse. Prezența oxidului de magneziu, mărind coeziunea dintre componenți, va mări implicit și tensiunea superficială la interfața dintre metal și zgură ; acest factor va favoriza procesul de aglomerare în zgură al particulelor de fier sub formă de granule mai mari.

Din diferitele amestecuri experimentate, cel mai bine s-au comportat acelea cu indicele de bazicitate de 1/3 și cu raportul molar de CaO/MgO de 1/1. Rezultate satisfăcătoare se obțin și în cazul cînd indicele de bazicitate variază între 1/2 — 1/4, iar raportul molar de CaO/MgO variază între 1/1 — 3/1.

Din probele experimentale se constată, că deși cele două minereuri au o compoziție chimică destul de diferită totuși s-au comportat asemănător. Din aceasta se poate deduce că majoritatea minereurilor Vașcău-Moneasa, de același tip, vor avea o comportare analogă. Este evident că concluziile trase nu vor fi valabile pentru minereuri cu un conținut de mangan sensibil mai mare față de cele al minereurilor experimentate.

În ceea ce privește aplicarea practică a procedeului rezultă că la 1 tonă de minereu cu 20 — 30% silice va trebui să se adauge circa 100 — 160 kg dolomit, sau chiar calcar dolomitic cu un conținut de magnezie mai ridicat. Avînd în vedere friabilitatea minereului, prepararea practică a unor astfel de amestecuri nu ar constitui o operație costisitoare.

Este evident că, în condiții industriale, ar putea interveni o serie de factori necunoscuți și numai printr-o stație pilot sau încercări semi-industriale s-ar putea verifica concluziile deduse pe baza probelor de laborator.

În ceea ce privește calitatea metalului rezultat, se observă că procentul de carbon variază în limite mari. Acest fenomen se datorește mecanismului de aglomerare ; dacă granula se adună în interiorul sinterului atunci conținutul de carbon este redus, dacă granula se adună la suprafața sinterului atunci venind în contact cu atmosfera de oxid de carbon sau chiar cărbune se carburează mai puternic. Trebuie de subliniat că în aceste încercări reducerea oxidului de fier se face prin intermediul oxidului de carbon și numai într-o proporție foarte mică direct cu cărbune. Creuzetele utilizate erau relativ compacte și cantitatea de aer care putea pătrunde dinafară era mică ; nu se consuma decît o cantitate mică din cocsul în care erau îngropate corpurile de probă.

Conținutul de mangan în granulele metalice, mai ales la cele obținute la temperatura mai înaltă, era mai ridicat decît în produsele Krupp-Renn obișnuite, datorită conținutului său mai mare și în materie primă.

Conținuturile de sulf și mai ales de fosfor sînt relativ mici, iar în condiții industriale dacă nu se vor îmbogăți din combustibil sau agentul de reducere, vor fi în proporție și mai mică, deoarece o bună parte din aceste elemente se pierd în gazele de ardere.

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАРГАНЦЕВЫХ РУД С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе были изучены возможности использования железных залежей Вашкэу-Моняса. Эти залежи содержат бедные кремнеземистые железные руды с относительно высоким содержанием марганца. Пустая порода этих руд состоит, в основном, из кремнезема и глинозема, которые в основной их части находятся в ней в виде глины.

Большинство этих руд могло бы быть использовано только для извлечения железа, так как содержание марганца в них все же слишком мало. Они не могут быть плавлены в доменной печи из-за низкого содержания железа и высокого содержания кремнезема. Также находится под вопросом возможность их рентабельного обогащения из-за высокого содержания глины, высокой степени дисперсности и однородного распределения минералогических компонентов.

Эту руду нельзя обрабатывать и по методу Круппа-Ренна из-за высокого содержания марганца.

Целью настоящего исследования является получение из этих руд, при помощи известных добавлений, таких шлаков, которые позволяли бы применение способа Круппа-Ренна ; изучая, как отделяется металл, авторы произвели физико-химические исследования различных шлаков, содержащих марганец.

При применении статических проб, образцы, изготовленные из смеси руды с известью или соответственно с доломитовой рудой, были погружены в нефтяной коксик в хорошо закрытых керамических тигелях и нагреты до 1100 — 1300° С. Восстановление производилось за счет окиси углерода, полученного из коксика ; в зависимости от температуры нагрева и от природы шлака имеет место и соответствующая агломерация восстановленного металла. Стремление к агломерации и величина зерен зависят, особенно, от вязкости и от поверхностного натяжения на границе металл — шлак. Таким образом эти опыты могут давать весьма ценные данные относительно качества и поведения шлаков в процессе Круппа-Ренна.

Составленные по классическим приципам метода Круппа-Ренна, смеси руды с известью не приводили к удовлетворительным результатам. В этих опытах имело место или отделение более легкоплавкового жидкотекучего и богатого марганцем сплава, или в очень узком интервале температур вся смесь переходила из твердого состояния в жидкое. Полученные после восстановления железа шлаки, образовавшиеся из этих смесей, принадлежат к четвертичной, пока не изученной системе CaO-MnO-Al_2O_3-SiO_2.

Эти опыты подтверждают тот факт, что руды с большим содержанием марганца нельзя обрабатывать по методу Круппа-Ренна.

Смеси руды с доломитом и соответственно с известью привели к положительным результатам. После восстановления железа, полученные из таких смесей шлаки принадлежат к пятикомпонентной системе $CaO - MgO - MnO - Al_2O_3 - SiO_2$, также еще не изученной. Окись магния вместе с известью, глиноземом и кремнеземом образует соединение с температурой плавления, весьма близкой к температуре плавления силиката марганца и, таким образом, дает возможность избежать явление расслаивания; кроме того, окись магния увеличивает силу сцепления между составными веществами, в том числе и с окисью марганца, увеличивая тем самым поверхностное натяжение на границе металл — шлак и способствуя агломерации восстановленного металла.

Благодаря высокому содержанию глинозема получается шлак с подходящей вязкостью в диапазоне температур, появоляющем применить по-видимому, и метод Круппа-Ренна.

Получающиеся металлические зерна имеют состав, соответствующий крице, получаемой при применении процесса Круппа-Ренна, за исключением более высокого содержания в них марганца.

Оптимальные результаты получаются при применении смесей, в которых молярное соотношение $\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$ равно приблизительно 1/3, а молярное соотношение CaO/MgO приближается к 1.

Для руд, содержащих 20 — 30% кремнезема, надо было бы добавить еще 10 — 16% доломита или даже доломитной извести; благодаря ломкости руды изготовление смеси было бы легкой операцией.

Очевидно, что лабораторные результаты должны быть предварительно проверены в опытной установке или даже в полупромышленном масштабе.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изотерма системы $MnO-Al_2O_3-SiO_2$.
Рис. 2. — Диаграмма равновесия системы $CaO_2-SiO_2-MnO.SiO_2$.

ESSAIS DE MISE EN VALEUR DE CERTAINS MINERAIS DE FER PAUVRES MANGANÉSIFÈRES

RÉSUMÉ

On expose dans cet article la possibilité de mettre en valeur les gisements de fer de la région de Vaşcău-Moneasa. Ces gisements contiennent des minerais de fer, pauvres, siliceux et ayant une teneur élevée en manganèse. Le stérile de ces minerais est constitué notamment de silice et d'alumine, qui — en grande partie — se présentent sous forme d'argile.

La plupart de ces minerais pourraient servir uniquement à l'extraction du fer, car leur teneur en manganèse est relativement faible. Ils ne peuvent être traités dans le haut fourneau en raison de leur faible teneur en fer et

de leur forte teneur en silice. Une concentration économique de ces minéraux reste tout aussi problématique, étant donné leur forte teneur en argile, le degré avancé de dispersion et la répartition uniforme de leurs composants minéralogiques.

Le traitement de ces minerais ne peut non plus être conduit selon le procédé Krupp-Renn, en raison de leur teneur élevée en manganèse.

Les auteurs se sont proposé de chercher la possibilité d'obtenir, à partir de ces minerais, un laitier permettant d'appliquer le procédé Krupp-Renn ; en conséquence, ils ont suivi le mode de séparation du métal et ont procédé à l'étude physico-chimique des différents laitiers tenant du manganèse.

L'expérimentation a été faite sur des échantillons statiques ; des corps d'épreuve, confectionnés à partir d'un mélange de minerai et de calcaire, ou encore, de minerai et de dolomie, ont été enfouis dans du coke de pétrole, placés dans des creusets céramiques bien fermés et portés à des températures de 1 100° à 1 300°C. La réduction a lieu par l'intermédiaire de l'oxyde de carbone provenant du coke ; le genre d'agglomération du métal réduit est fonction de la température de chauffe et de la nature du laitier. La tendance à l'agglomération, ainsi que les dimensions des grains, dépendent surtout de la viscosité et de la tension superficielle aux surfaces de contact entre le métal et le laitier. Ces essais peuvent ainsi donner de précieuses indications sur la qualité et le comportement des laitiers soumis au procédé Krupp-Renn.

Les mélanges de minerai et de calcaire, exécutés suivant les principes classiques du procédé Krupp-Renn, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Durant ces essais, il se produit soit la ségrégation de scories plus facilement fusibles, plus fluides et plus riches en manganèse, soit le passage direct, au cours d'un intervalle étroit de températures, de tout le mélange, de l'état solide à celui de laitier fluide. Les laitiers formés dans ces mélanges, après la réduction du fer, font partie du système quaternaire CaO-MnO-Al_2O_3-SiO_2, qui n'a pas encore été étudié. Ces essais confirment le fait que les minerais ayant une teneur en manganèse un peu forte ne peuvent être traités selon le procédé Krupp-Renn.

Les mélanges de minerai et de dolomie, ou encore avec addition de calcaire, ont conduit à des résultats positifs. Après la réduction du fer, les laitiers provenant de ces mélanges font partie du système quinaire CaO-MgO-MnO-Al_2O_3-SiO_2, qui n'a pas été encore étudié. La magnésie forme avec la chaux, l'alumine et la silice des produits dont la température de fusion est proche de celle du silicate de manganèse et le phénomène de ségrégation est ainsi évité ; de plus, la magnésie augmente la cohésion entre les composants présents, y compris l'oxyde de manganèse et, implicitement, élève la tension superficielle à la surface de contact entre le métal et le laitier, favorisant de la sorte l'agglomération du métal réduit.

Grâce à la teneur élevée en alumine, il résulte un laitier d'une viscosité convenable, entre des limites de température qui permettraient l'application éventuelle du procédé Krupp-Renn.

Les granules métalliques ont, à part leur teneur en manganèse plus élevée, une composition qui correspond à celles des loupes résultant du procédé Krupp-Renn.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les mélanges dans lesquels le rapport molaire $\frac{CaO+MgO}{SiO_2}$ est d'environ 1/3 et le rapport molaire CaO/MgO est proche de 1/1.

Pour les minerais ayant une teneur en silice de 20 à 30%, il faudrait donc ajouter 10 à 16% de dolomie ou même de calcaire dolomitique ; en raison de la friabilité du minerai, la préparation du mélange serait une opération facile.

Il est toutefois évident que les résultats des essais de laboratoire doivent être vérifiés au préalable dans une station-pilote ou même par des essais semi-industriels.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Isotherme du système $MnO-Al_2O_3-SiO_2$.
Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système $CaO-SiO_2-MnOSi.O_2$.

BIBLIOGRAFIE

1. T. NEGRESCU, V. BELENTE, *Contribuțiuni la problema materiilor prime în Romînia* (partea a II-a). Biblioteca Monetară, economică și financiară, București, **IV**, 59 (1941).
2. S. SOLACOLU, D. TOTOESCU, Buletin științific al Academiei R.P.R., seria matematică, fizică, chimie, **II**, *4*, 35 (1950).
3. F. HOUDREMONT, Stahl und Eisen, **58**, 1195 (1938).
4. H. LEHMKÜLER, Stahl und Eisen, **58**, 1281 (1938).
5. T. JOHANSEN, Stahl und Eisen, **59**, 1041 (1939).
6. G. A. RANKIN, Z. anorg. allg. Chem., **92**, 213 (1915).
7. R. B. SNOW, Journ. Amer. Cer. Soc., **20**, *1*, 11 (1949).
8. L. TÖKADI, Zeit f. anorg. chem., **169**, 51 (1928).
9. S. SOLACOLU, D. TOTOESCU, Buletin științific al Academiei R.P.R., Secțiunea de științe tehnice și chimice, **III**, *2—4* (1951).
10. F. VOOS, Zeit. f. anorg. chem., **222**, 913 (1935).
11. J. WHILE, D. D. HOWART, R. HAY, Journ. Roy. Tech. Coll. (Glasgow), 3, 231 (1934).
12. E. F. OSBORN, D. B. TAIT, Amer. Journ. Sci., Bowen, **II**, 413 (1952).
13. R. S. MAC CAFFERY, *A coll. Am. Inst. of Mining a. metall.* Eng. Techn. Publ., **16**, 383 (1931) ; Stahl und Eisen, **33**, 1030 (1931).
14. M. A. PAVLOV, *Металлургия чугуна, часть вторая, издание шестое*. **Металлургиздат**, Moscova (1949).
15. D. S. BELIANKIN, B. V. IVANOV, V. V. LAPIN, *Петрография технического камня*. **Издательство Академии Наук СССР**, Moscova (1952).
16. T. I. POGODIN-ALEKSEEV, *Теория сварочных процессов издание*. **Машгиз**, Moscova, 246 (1950).

CIMENTURI METALURGICE DE BARIU

DE

AL. BRANISKI

1. INTRODUCERE

Cimenturile metalurgice de bariu sînt, ca și cimenturile metalurgice de stronțiu [2] și cimenturile metalurgice obișnuite (de calciu), *lianți hidraulici amestecați*.

În consecință se obțin și ele prin măcinare împreună și amestecare intimă la rece a zgurii metalurgice bazice de furnal cu clinchere de ciment, de data aceasta cu clincherul de ciment de bariu, în proporții bine definite.

Cimenturile metalurgice de bariu se împart în cimenturi de furnal de bariu și cimenturi portland metalurgice de bariu.

Cimenturile de furnal de bariu se obțin din peste 30% pînă la 85% zgură metalurgică (zgură bazică de furnal, obișnuită, de calciu) și sub 70% pînă la 15% clincher de ciment de bariu.

Cimentul de bariu [1], [3], [5] este un liant hidraulic *silicatic*, respectiv un ciment portland, la care oxidul de calciu (CaO) a fost înlocuit prin oxid de bariu (BaO). Proprietățile lui hidraulice se bazează în primul rînd pe proprietățile silicatului tribaric [1], [3], [4], [6] sau mai exact pe proprietățile uneia dintre modificațiile polimorfe ale temperaturilor înalte ale silicatului tribaric, deoarece silicatul tribaric se prezintă și el, ca și silicatul tricalcic, sub mai multe modificații polimorfe, dintre care modificația temperaturii camerei nu prezintă proprietăți hidraulice, la fel cu $\gamma 2CaO.SiO_2$.

Cimenturile portland metalurgice de bariu se obțin din numai 15% pînă la 30% zgură metalurgică și 85% pînă la 70% clincher de ciment de bariu. Cimenturile metalurgice obișnuite (de calciu), ca și toate cimenturile cunoscute pînă azi (cimenturi silicatice de calciu și cimenturi speciale de calciu) prezintă printre altele inconvenientul de a nu rezista timp îndelungat atacului chimic provocat de apa mării, respectiv de soluțiile sulfatice. Cimenturile metalurgice de stronțiu [2] și cimenturile silicatice de stronțiu rezistă cu mult mai bine la astfel de atacuri.

2. SCOPUL LUCRĂRII

Scopul prezentei lucrări a fost să se constate dacă oxidul de calciu poate fi înlocuit în componentul clincher al cimenturilor metalurgice obișnuite (de calciu) prin oxid de bariu, cît și de a obține noi cimenturi metalurgice alcalino-pămîntoase cu rezistențe mărite la atacul apei de mare.

3. MATERIILE PRIME FOLOSITE

La obținerea cimenturilor metalurgice de bariu s-au folosit următoarele materii prime :

zgură metalurgică bazică de furnal, obișnuită, de calciu [2] și clincher de ciment de bariu [1], ale căror compoziții chimice sînt arătate în tabela 1.

Clincherul de ciment de bariu [1], [3] s-a obținut prin ardere pînă la sinterizare (clincherizare), la temperatura de 1460—1520°C, a unui amestec omogen de pulberi foarte fine de witherită ($BaCO_3$), baritină ($BaSO_4$) sau carbonat de bariu artificial și caolin sau argilă refractară necalcaroasă, cu un mic adaos de cuarțită (SiO_2) și cenușă de pirită (Fe_2O_3) la nevoie, în proporții astfel alese ca cimentul de bariu rezultat să corespundă unui ciment portland, la care oxidul de calciu (CaO) a fost înlocuit prin oxid de bariu (BaO).

Tabela 1

Analiza chimică %	Zgură metalurgică bazică obișnuită (de calciu)	Clincher de ciment de bariu
SiO_2	33,50	6—10
Al_2O_3	13,63	3—5
Fe_2O_3	1,02	2—6
MnO	0,31	—
CaO	47,63	0—3
BaO	—	75—84
MgO	1,81	0—2
Alcalii	—	0—2
CaS	2,68	—

Procesul tehnologic de fabricare al clincherului de bariu este identic cu procesul tehnologic de fabricare al clincherului de ciment portland, cu singura deosebire că temperatura de ardere a clincherului este ceva mai înaltă.

4. PROCESUL TEHNOLOGIC DE FABRICARE AL CIMENTURILOR METALURGICE DE BARIU

Din întreaga gamă de cimenturi metalurgice de bariu s-au studiat aici numai două cimenturi de furnal de bariu și două cimenturi portland metalurgice de bariu și anume :

Cimentul de furnal de bariu A (70% zgură metalurgică de calciu cu 30% clincher de ciment de bariu) ;

Cimentul de furnal de bariu B (50% zgură metalurgică de calciu cu 50% clincher de ciment de bariu) ;

Cimentul portland metalurgic de bariu C (30% zgură metalurgică de calciu cu 70% clincher de ciment de bariu) și

Cimentul portland metalurgic de bariu D (15% zgură metalurgică de calciu cu 85% clincher de ciment de bariu).

Toate aceste patru cimenturi metalurgice de bariu sînt, ca și cimenturile metalurgice de stronțiu [2], de culoare cenușie. Culoarea lor este cu atît mai deschisă cu cît conținutul lor de zgură metalurgică este mai mare.

Procesul tehnologic de fabricare a cimenturilor metalurgice de bariu constă din următoarele trei operații fizico-mecanice fundamentale :

a) Granularea zgurii metalurgice bazice obișnuite (de calciu) în momentul cînd iese din furnal, prin injectare de aburi sau aer, respectiv prin turnarea ei în apă rece.

b) Uscarea zgurii granulate, dacă granularea se face cu apă sau aburi.

c) Măcinarea fină împreună și amestecarea intimă, la rece, în proporțiile stabilite, a zgurii metalurgice și a clincherului de ciment de bariu, cu sau fără un adaos de 4—5% ghips. Adaosul de ghips indicat mai sus exercită o influență foarte favorabilă asupra constanței de volum a cimenturilor metalurgice de bariu, în sensul că reduce contracția cimenturilor. Oxidul de bariu, care se eliberează în timpul întăririi hidraulice a cimenturilor, formează cu ghipsul sulfat de bariu, care la rîndul său provoacă fenomene de expansiune favorabile în masa cimentului întărit.

Activarea alcalino-pămîntoasă a zgurii metalurgice bazice, răcite brusc și solidificate în stare sticloasă, se realizează de către clincherul de ciment de bariu în stare de pulbere fină.

5. REZISTENȚELE MECANICE ALE CIMENTURILOR METALURGICE DE BARIU

S-au determinat rezistențele la compresiune și tracțiune ale cimenturilor de furnal de bariu A și B, cît și ale cimenturilor portland metalurgice de bariu C și D, după : 7 și 28 zile, 3 și 6 luni, un an, 5 și 10 ani de la *fabricarea prizei*. Ele s-au comparat cu rezistențele mecanice ale cimentului silicatic de bariu.

Tabela 2

Rezistențele mecanice în kg/cm² (T = tracțiune, C = compresiune) ale celor patru cimenturi metalurgice de bariu, în comparație cu rezistențele mecanice ale cimentului silicatic de bariu

Durata	Cimentul de furnal de bariu				Cimentul portland metalurgic de bariu				Cimentul silicatic de bariu pentru comparație	
	A		B		C		D			
	T	C	T	C	T	C	T	C	T	C
7 zile	26,1	327	28,4	316	29,5	327	32,0	348	29,1	314
28 zile	35,7	433	32,1	388	34,7	462	36,3	483	34,9	465
3 luni	46,2	545	—	—	—	—	—	—	46,5	592
6 luni	46,2	572	—	—	—	—	—	—	46,2	635
1 an	46,7	630	47,9	614	49,2	657	50,9	679	51,6	689
5 ani	49,4	682	—	—	—	—	—	—	54,0	675
10 ani	49,6	675	—	—	—	—	—	—	53,4	711

Aceste rezistențe mecanice sînt indicate în tabela 2. Ele cresc în genere cu creșterea conținutului de clincher de ciment de bariu al cimenturilor metalurgice de bariu.

Rezistențele indicate în această tabelă nu trebuie considerate ca normale sau maximale, ci numai ca rezistențe informative, deoarece ele reprezintă valori întîmplătoare ale unui singur ciment de acest fel și nu valorile celui mai bun ciment posibil.

6. REZISTENȚA LA ATACUL APEI DE MARE A CIMENTURILOR METALURGICE DE BARIU

Prisme de beton (7 × 7 × 35 cm) din cele patru feluri de cimenturi metalurgice de bariu au fost expuse timp de 15 ani (1932—1947) influenței apei Mării Negre la Mangalia (fig. 1—7). Metoda de încercare folosită aci a fost descrisă în lucrarea precedentă despre cimenturi metalurgice de stronțiu [2].

Oxidul de bariu, care se formează în timpul întăririi cimenturilor de bariu, trece în contact cu soluțiile de sulfat de magneziu și sulfat de calciu ale apei de mare, parțial în sulfat de bariu și oxid de magneziu insolubil și oxid de calciu solubil.

O altă parte a oxidului de bariu, eliberat în timpul întăririi cimenturilor metalurgice de bariu, înlocuiește oxidul de calciu al silicatului dicalcic din zgura metalurgică, transformîndu-l în silicat dibaric, respectiv în silicat calco-baric ($BaO.CaO.SiO_2$), eliberînd oxid de calciu, care, cu sulfatul de magneziu al apei de mare, trece în oxid de magneziu insolubil și sulfat de calciu solubil.

Sulfatul de bariu foarte stabil și practic insolubil, care s-a produs, înconjoară împreună cu oxidul de magneziu format, suprafața granulelor neatacate de zgură metalurgică și dă naștere astfel unui strat protector ideal contra atacului ulterior al apei de mare.

Pentru comparație, s-au făcut în paralel aceleași încercări de rezistență la atacul apei de mare și cu prisme de beton cu ciment portland, ciment metalurgic ordinar (70% zgură metalurgică și 30% clincher de ciment portland), ciment aluminos, ciment de stronțiu, ciment de bariu, ciment de zgură de bariu și patru cimenturi metalurgice de stronțiu.

Rezultatele au fost pe scurt următoarele (vezi figurile 1 la 7).

O distrugere completă a prismelor de beton s-a constatat, după 11 ani, la probele cu ciment portland, iar după13 ani, la probele cu ciment aluminos obișnuit (de calciu)

Prismele de beton cu ciment de furnal obișnuit (de calciu) prezentau, în urma atacului apei de mare după 15 ani, următoarele avarii : o dezagregare pronunțată pe adîncime foarte mare și o pierdere de substanță în cantitate importantă.

Prismele de beton cu ciment de stronțiu (pe bază de silicat tristronțic) și acelea cu diferite cimenturi metalurgice de stronțiu, au avut toate o comportare analoagă față de atacul apei de mare și anume s-au dovedit a fi cu mult mai rezistente la atacul apei de mare decît probele cu ciment portland, ciment aluminos obișnuit și ciment de furnal obișnuit, mult mai rezistente deci decît prismele de beton cu cimenturi speciale de calciu, dar cu mult

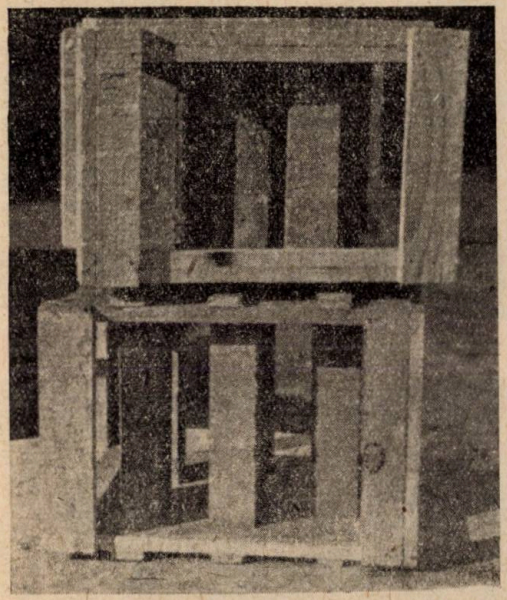


Fig. 1. — Lăzi deschise de lemn cu prisme de beton cu cimenturi metalurgice de bariu și stronțiu.

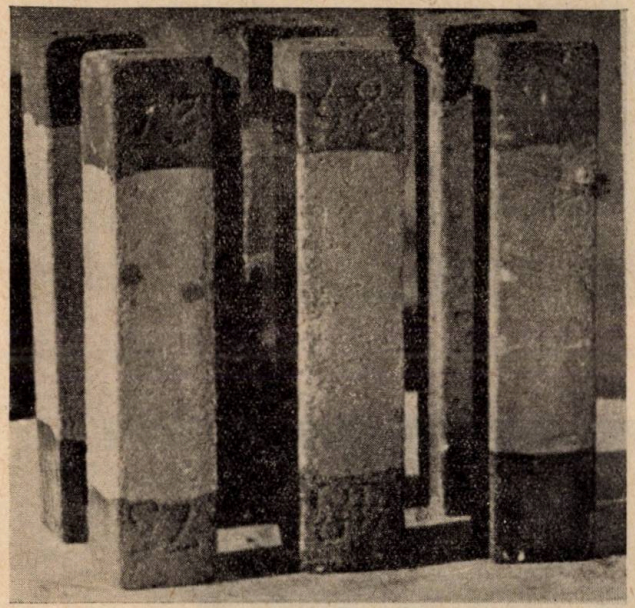


Fig. 2. — Prisme de beton cu ciment metalurgic de bariu și stronțiu, după 1 an de ședere în apa Mării Negre.

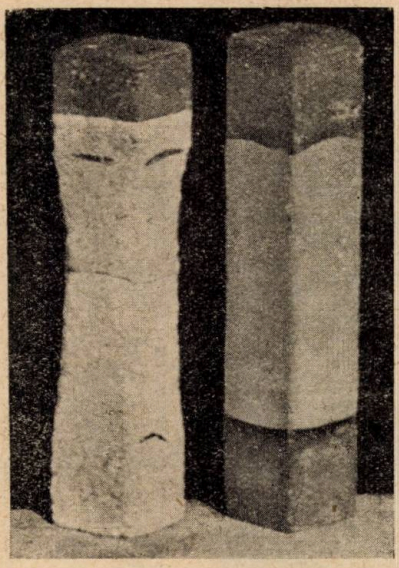


Fig. 3. — Prisme de beton cu ciment metalurgic obișnuit (de calciu) și ciment metalurgic de bariu, după 15 ani de ședere în apa Mării Negre.

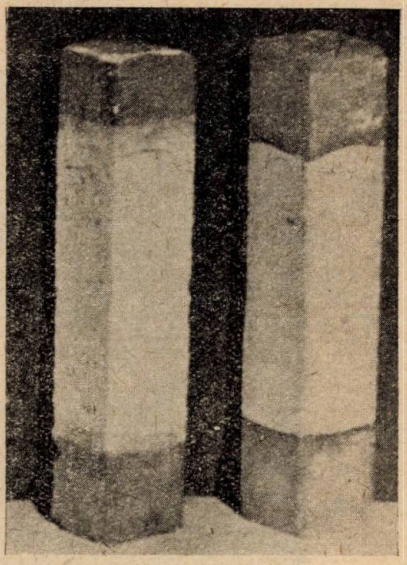


Fig. 4. — Prisme de beton cu ciment silicatic de stronțiu și ciment metalurgic de bariu, după 15 ani de ședere în apa Mării Negre.

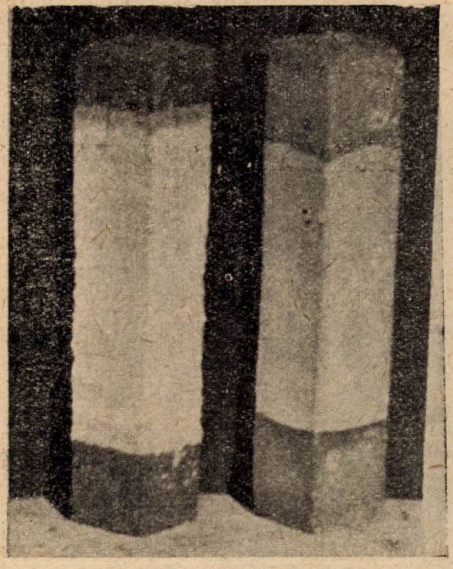


Fig. 5. — Prisme de beton cu ciment de furnal de stronțiu și ciment de furnal de bariu, după 15 ani de ședere în apa Mării Negre.

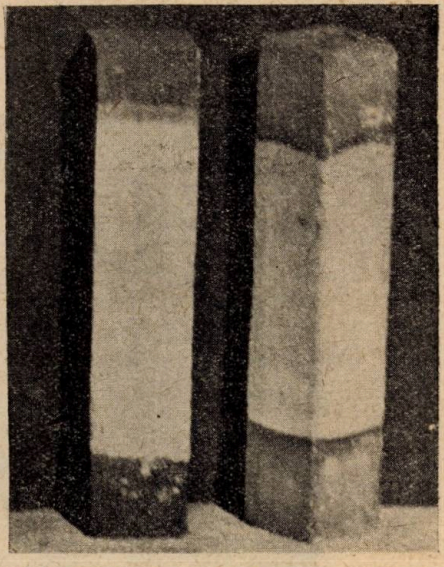


Fig. 6. — Prisme de beton cu ciment silicatic de bariu și ciment de furnal de bariu, după 15 ani de ședere în apa Mării Negre.

mai puțin rezistente decît probele de beton cu ciment de bariu, ciment de zgură de bariu și cu cele patru cimenturi metalurgice de bariu studiate aci.

În timp ce prismele de beton cu cimenturi metalurgice de stronțiu și ciment silicatic de stronțiu, prezentau, după 15 ani de ședere în apa Mării Negre, o pronunțată dedurizare pe o adîncime redusă, cît și știrbirea muchiilor și solzirea suprafețelor probelor de beton, prismele de beton cu ciment de bariu, ciment de zgură de bariu și cele patru tipuri de ciment metalurgic de bariu au rămas cu totul neatacate.

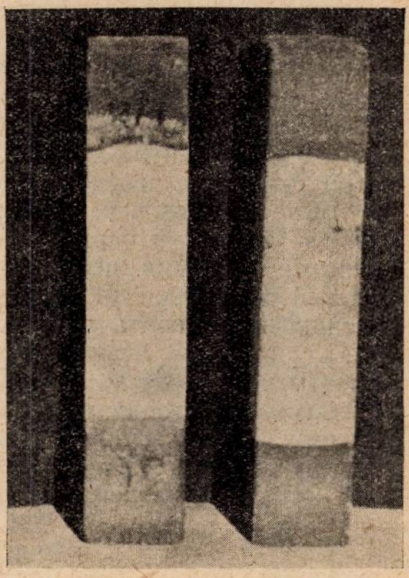


Fig. 7. — Prisme de beton cu ciment silicatic de bariu și ciment metalurgic de bariu, după 15 ani de ședere în apa Mării Negre.

Rezistențele la atacul apei de mare ale cimenturilor metalurgice de bariu și ale cimenturilor silicatice de bariu sînt cu mult mai mari decît rezistențele respective ale cimenturilor metalurgice de stronțiu și ale cimenturilor silicatice de stronțiu și incomparabil mai mari decît rezistențele cimenturilor metalurgice sau aluminoase, respectiv ale cimenturile portland, obișnuite, adică ale tuturor cimenturilor de calciu cunoscute pînă în prezent.

Drept cel mai economic ciment marin dintre toate cimenturile metalurgice de bariu, se recomandă cimentul de furnal de bariu A (70% zgură metalurgică și 30% clincher de ciment de bariu), avînd cel mai scăzut preț de revenire și fiind în același timp la fel de neegalat de rezistent contra atacului apei de mare ca și celelalte cimenturi metalurgice de bariu studiate aci, inclusiv cimentul silicatic de bariu.

7. CONCLUZII

Scopul prezentei lucrări a fost atins, deoarece s-a adus dovada că oxidul de calciu poate fi înlocuit prin oxid de bariu în componentul clincher de ciment portland al cimenturilor metalurgice obișnuite, de calciu.

S-au obținut noi cimenturi metalurgice alcalino-pămîntoase sub formă de cimenturi metalurgice de bariu (cimenturi de furnal de bariu și cimenturi portland metalurgice de bariu).

Aceste cimenturi metalurgice de bariu s-au dovedit a fi, ca și cimenturile silicatice de bariu, neîntrecut de rezistente la atacul apei de mare. Ele sînt mai rezistente decît cimenturile metalurgice de stronțiu și cimenturile silicatice de stronțiu și deci cu mult mai rezistente la atacul apei de mare decît cimenturile metalurgice sau aluminoase obișnuite, cimenturile portland sau chiar diferitele cimenturi marine obișnuite, de calciu, cunoscute pînă în prezent.

БАРИЙСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ЦЕМЕНТЫ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Из обычного основного металлургического шлака (известкового) и цементного барийсодержащего клинкера (на основе трехбариевого силиката 3 Ba O. SiO_2) были получены новые металлургические щелочноземельные цементы в виде бариевых металлургических цементов (барийсодержащие доменные цементы и бариевые металлургические портландцементы).

Определялось сопротивление новых цементов на растяжение и сжатие после 7 и 28 дней, 3 и 6 месяцев, 1 года, 5 и 10 лет, а также сопротивляемость воздействию морской воды после 15 лет.

Было установлено, что металлургические цементы, содержащие барий так же как и бариевые силикатные цементы, являются непревзойденными морскими цементами, ибо они сопротивляются воздействию морской воды гораздо лучше, чем металлургические или силикатные стронциевые цементы и, следовательно, несравненно лучше, чем морские металлургические глиноземистые или обычные известковые портландцементы, известные до сих пор.

Самыми выгодными с экономической точки зрения морскими цементами из всех металлургических барийсодержащих и силикатных бариевых цементов являются доменные бариевы цементы, полученные из 70% металлургического шлака и 30% бариевого цементного клинкера.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Открытые деревянные ящики с призмами из бетона с металлургическим цементом, содержащим барий или стронций.

Рис. 2. — Призмы из бетона с металлургическим цементом, содержащим барий или стронций, после одного года пребывания в воде Черного моря.

Рис. 3. — Призмы из бетона с обычным известковым металлургическим цементом и бариевым металлургическим цементом после 15 лет пребывания в воде Черного моря.

Рис. 4. — Призмы из бетона с силикатным сроницевым цементом и бариевым металлургическим цементом после 15 лет пребывания в воде Черного моря.

Рис. 5. — Призмы из бетона с доменным стронциевым цементом и с бариевым доменным цементом после 15 лет пребывания в воде Черного моря.

Рис. 6. — Призмы из бетона с силикатным бариевым цементом и с доменным бариевым цементом после 15 лет пребывания в воде Черного моря.

Рис. 7. — Призмы из бетона с силикатным бариевым цементом и металлургическим бариевым цементом после 15 лет пребывания в воде Черного моря.

CIMENTS MÉTALLURGIQUES DE BARYUM

RÉSUMÉ

Des ciments métallurgiques alcalino-terreux nouveaux, sous forme de ciments métallurgiques de baryum (ciments de haut fourneau de baryum et ciments de fer de baryum), ont été préparés à partir du laitier basique ordinaire et du clinker de ciment de baryum (à base de silicate tribaryque : $3BaO.SiO_2$).

Les résistances à la traction et à la compression des nouveaux ciments ont été déterminées au bout de 7 et 28 jours, 3 et 6 mois, un an, 5 et 10 ans et les résistances à l'attaque de l'eau de mer, après 15 ans.

On a constaté que les ciments métallurgiques de baryum sont, tout comme le ciment silicatique de baryum, des ciments marins inégalables. Ils résistent à l'attaque de l'eau de mer beaucoup mieux que les ciments métallurgiques de strontium et les ciments silicatiques de strontium et, par conséquent, incomparablement mieux que les ciments marins connus jusqu'à présent: ciments métallurgiques et alumineux ordinaires, ou ciments portland.

De tous les ciments métallurgiques de baryum et ciments silicatiques de baryum, les ciments de haut fourneau de baryum, préparés avec 70% de laitier basique et 30% de clinker du ciment de baryum, sont les ciments marins les moins chers.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Caisses en bois, ouvertes, contenant des prismes en béton de ciments métallurgiques de baryum et de strontium.

Fig. 2. — Prismes en béton à ciment métallurgique de baryum et de strontium, au bout d'une année de séjour dans l'eau de la mer Noire.

Fig. 3. — Prismes en béton à ciment métallurgique habituel (de calcium) et à ciment métallurgique de baryum, au bout de 15 années de séjour dans l'eau de la mer Noire.

Fig. 4. — Prismes en béton à ciment silicatique de strontium et à ciment métallurgique de baryum, au bout de 15 années de séjour dans l'eau de la mer Noire.

Fig. 5. — Prismes en béton à ciment de haut fourneau de strontium et à ciment de haut fourneau de baryum au bout de 15 années de séjour dans l'eau de la mer Noire.

Fig. 6. — Prismes en béton à ciment silicatique de baryum et à ciment de haut fourneau de baryum, au bout de 15 années de séjour dans l'eau de la mer Noire.

Fig. 7. — Prismes en béton à ciment silicatique de baryum et à ciment métallurgique de baryum, au bout de 15 années de séjour dans l'eau de la mer Noire.

BIBLIOGRAFIE

1. BRANISKI AL., Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie de la République Populaire Roumaine, **30**,9,563—569 (1948); Revue des Matériaux, Paris, **404**, 154 (1949); *Cement and Lime Manufacture*. Londra, 30—32 (1950).
2. — *Cimenturi metalurgice de stronțiu*, Studii și cercetări de metalurgie, *4* (1957).
3. GALLO GINO, *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Processi Verbali*, Pisa, **LIV**, *3*, 7 (1947); Ind. Ital. Cemento, **17**, *6*, 123—126 (1947); Chimie et Industrie, **59**, 57 (1948).
4. GRUBE G., TRUCKSESS R., Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **203**, 75—96 (1932).
5. KÜHL HANS, *Zement-Chemie*, Verlag Technik Berlin, **II**, 75, 557 (1952).
6. STEINMETZER W., PLISCHKE H., Chemische Technik, **9**, 39 (1957).

CERCETĂRI ÎN VEDEREA APLICĂRII METODEI CU SUSPENSII GRELE LA PRECONCENTRAREA UNUI MINEREU DE SULFURI COMPLEXE DIN R.P.R. *)

DE

C. PANDELESCU

A. INTRODUCERE

Nevoilor crescînde de materii prime minerale ale diferitelor ramuri ale industriei li se opune sărăcirea continuă a rezervelor de asemenea materii prime. Zăcămintele de substanțe minerale utile nu pot fi exploatate în mod economic decît atunci cînd se obțin randamente suficient de mari (pe om și schimb). Folosirea unor metode de exploatare selective, costisitoare deci, ar avea un efect prohibitiv, în cazul exploatării minereurilor sărace. Numai operațiile de preparare pot echilibra — din punct de vedere economic și tehnic — conținutul redus în componenți utili al minereului brut, adaptîndu-se la acesta și transformîndu-l într-un produs îmbogățit.

Dacă zăcăminte de substanțe minerale utile din ce în ce mai sărace pot fi în mod economic valorificate, aceasta se datorește ultimelor perfecționări ale tehnicii preparării.

De sute de ani operațiile de preparare a minereurilor constituie un domeniu al tehnicii în continuă evoluție, progresele realizate însă în acest domeniu în ultimele decade sînt excepțional de remarcabile, iar caracterul din ce în ce mai indispensabil al preparării se afirmă pe zi ce trece.

Ani de zile flotația a fost considerată, în ceea ce privește mai ales prepararea minereurilor de sulfuri metalice, drept procedeu general unic. Din punct de vedere tehnic, acest procedeu s-a și dezvoltat de altfel în mod perfect, mai ales că s-a rezolvat oarecum și problema flotației selective a oxizilor prin folosirea reactivilor de flotație cationici; totuși din punct de

*) Prezenta lucrare cuprinde parte din rezultatele unor studii și cercetări efectuate sub îndrumarea prof. I. Huber-Panu, membru corespondent al Academiei R.P.R., în cadrul laboratorului de Prepararea substanțelor minerale de la Institutul de mine, București.

vedere economic flotația încarcă mult procesul de producție, deoarece este nevoie de o măcinare avansată a minereului înainte de îmbogățirea propriu-zisă. După date statistice medii recente, cheltuielile de preparare prin flotație a unui minereu sărac pot fi defalcate pe operații după cum urmează

sfărîmare	13,3%	53,3%
măcinare	40,0%	
concentrare	16,7%	
operații auxiliare	30,0%	

Caracteristic este faptul că peste 50% din cheltuieli se datoresc operațiilor de sfărîmare și măcinare. Cu cît asociația mineralelor prezente în minereu este mai intimă și cu cît este impusă obținerea unor concentrate de un conținut mai ridicat, cu atît aceste cheltuieli vor fi mai mari.

Știut fiind că operațiile de măcinare sînt costisitoare și că totodată este mai ușor a găsi o utilizare sterilului grob decît celui fin, se va obține o diminuare substanțială a cheltuielilor, procedînd la un tratament preliminar al minereului brut, prin care, înaintea operațiilor de măcinare și concentrare propriu-zisă, să se elimine o anumită parte din acesta sub formă de steril final.

În cadrul acestor operații preliminare, constituind așa-numita fază de preconcentrare, procedeul de separare în suspensii grele a început să găsească o aplicare pe scară din ce în ce mai largă. Posibilitățile acestui procedeu au fost în mod clar, puse în evidență, în cursul ultimilor 20 de ani, în instalațiile zise de flotație totală. Un exemplu edificator în această privință îl oferă uzina de preparare a exploatării Auguste Victoria din Westfalia — Germania Occidentală. Minereul exploatat conține 3—5% Pb și 6—7% Zn. Folosind ca metodă de preparare flotația totală a minereului s-a obținut un concentrat de Pb cu 75—78% Pb și 0,6—0,8% Zn și un concentrat de Zn cu 58—60% Zn și 0,4—0,6% Pb. Sterilul final mai conținea 0,27—0,29% Pb și 0,4—0,5% Zn. Cercetările efectuate în ultimii ani au arătat însă că tratînd fracțiunea superioară lui 5 mm a minereului de alimentare concasat la 40 mm, prin procedeul de concentrare în suspensii grele, datorită înaltei precizii de separare a acestuia se poate îndepărta din minereu în mare măsură sterilul sărac. Pe această bază, în prima jumătate a anului 1955 uzina de preparare prin flotație a fost prevăzută cu o instalație de preconcentrare în suspensii grele avînd o capacitate de 70 t/h, care prelucrează minereu brut de mărimea 40—5 mm. În această instalație se separă circa 35% din minereul brut sub formă de steril final cu 0,25—0,30% Pb și 0,45—0,50% Zn, restul de 65% constituind un preconcentrat care împreună cu fracțiunea <5 mm din minereul brut, este prelucrat în continuare prin flotație, obținîndu-se concentrate și steril de calitate cel puțin egală cu acelea ce s-au obținut prin flotația totală a minereului.

În acest caz, înlocuindu-se flotația totală, cu prepararea combinată, s-au obținut următoarele avantaje

a) creșterea capacității instalației de concentrare,

b) reducerea cheltuielilor de măcinare și flotație, precum și a celor legate de evacuarea sterilelor,

c) obținerea de steril grob, putînd servi ca rambleu în mină, sau ca piatră de pavaj,

d) mărirea rezervei de minereu, prin posibilitatea de a exploata și prelucra și părțile cu minereu mai sărac din zăcămînt ;

e) economia realizată prin operația de preconcentrare variază între 19—28%, ceea ce reprezintă 6—9% din cheltuielile totale pe tona de minereu brut.

În țara noastră, care are însemnate zăcăminte de substanțe minerale utile, în ultimii zece ani, s-au făcut în ceea ce privește valorificarea acestora importante progrese, prin construirea de noi instalații de preparare precum și prin recondiționarea sau completarea celor vechi. Aceste instalații cu timpul vor fi puse în situația de a nu mai putea face față ritmului prodigios pe care îl înregistrează zi de zi industria noastră minieră, aceasta atît din cauza creșterii rapide a producției de substanțe minerale utile cît și din cauza uzurii destul de înaintate a multora din aceste instalații.

Pe de altă parte, în urma cercetărilor geologice făcute în ultimii ani, au fost descoperite noi și importante zăcăminte de substanțe minerale utile, pentru care se pune problema unei cît mai raționale valorificări.

Se vede deci că în fața tehnicii preparării substanțelor minerale din țara noastră stau însemnate probleme pentru a căror optimă rezolvare va trebui să se țină seamă de progresele realizate și de tendințele ce se manifestă în ultimii ani, în acest domeniu.

Astfel, în legătură cu instalațiile de flotație, în care — cu excepția minereurilor de mercur și a majorității minereurilor aurifere — se prelucrează totalitatea minereurilor neferoase din țara noastră, se pune problema îmbunătățirii funcționării lor prin modernizare și introducerea tehnicii noi. În această direcție va trebui să se țină seama de tendința din ultima vreme de conjugare a metodelor gravimetrice, în speță metoda de separare în suspensii grele, cu flotația, care tinde să fie aplicată, așa cum am arătat mai înainte, în special în cazul minereurilor mai sărace și în urma căreia se reduce sensibil dimensionarea instalațiilor de măcinare și de flotație și în aceeași măsură consumul de energie și reactivi. Deci, în vederea obținerii unei preconcentrări a sulfurilor metalice, în special prin metoda cu suspensii grele, trebuie întreprinse încercări interesante și susceptibile de a mări productivitatea unor instalații de flotație, care prelucrează minereuri cu o mineralizare mai redusă dar mai concentrată și cu o dispersiune mai grobă.

În cele ce urmează, vom arăta pe baza cercetărilor efectuate de noi care sînt posibilitățile, pe de o parte de obținere a unor suspensii grele adecvate, pe de altă parte de aplicare a acestui procedeu la preconcentrarea minereului de sulfuri complexe de la Capnic.

B. ÎNCERCĂRI PENTRU OBȚINEREA SUSPENSIEI

Dintre materialele folosite pentru realizarea suspensiilor grele, cele mai obișnuite în cazul separării minereurilor sînt galena și ferosiliciul.

Desigur că în cazul unei prelucrări a minereului de la Capnic p in această metodă, materialul de îngreunare cel mai indicat pentru realizarea

suspensiei grele ar fi chiar concentratul de galenă ce se obține în instalația de flotație-Capnic ; în felul acesta s-ar rezolva atît problema obținerii și transportului substanței de îngreunare cît și în mare măsură aceea a recuperării ei.

Ca urmare am făcut o serie de încercări cu concentrat de galenă - Capnic în vederea stabilirii posibilităților de folosire a acestui material ca substanță de îngreunare necesară obținerii unei suspensii grele adecvate.

Se știe că realizarea industrială economică a procedeului de separare în suspensii grele necesită obținerea de suspensii care trebuie să îndeplinească anumite condiții. Dintre acestea, cele mai importante și care au fost urmărite și de noi în cursul încercărilor sînt greutatea specifică, consistența sau viscozitatea aparentă și stabilitatea.

Astfel, o suspensie trebuie să aibă o anumită greutate specifică, potrivită operației de concentrare, care trebuie să se mențină constantă. Ea trebuie să fie cît mai stabilă și să nu-și piardă această stabilitate decît atunci cînd este necesar (în cazul operațiilor de curățire și îngroșare). De asemenea consistența trebuie să rămînă cît mai scăzută, pentru a nu împiedica sau întîrzia depunerea particulelor de minereu, în special a celor mai mici.

Sortul 1

O probă medie din concentratul de galenă-Capnic cu care s-au făcut încercări, prezenta următoarele caracteristici

Analiza chimică

Pb = 52,10%
Zn = 5,72%
Cu = 7,11%
S = 20,30%

Greutatea specifică $\gamma = 6{,}32$ g/cm^3

Analiza granulometrică

Mărimea μ	>150	150—100	100—75	75—60	60—40	40—20	20—10	<10
%	0,8	1,3	9,0	5,5	16,1	19,3	41,2	5,8
% cumulat	0,8	2,1	10,1	14,6	28,7	50,0	94,2	100,0

În afară de concentrat de galenă-Capnic colectat ca atare direct de la filtre, s-au mai folosit în cursul încercărilor și următoarele sorturi, din același concentrat.

Sortul 2

Concentrat de galenă-Capnic măcinat umed timp de 10′ într-o moară de laborator (300/180 mm) cu o încărcătură de 6 kg bile de oțel cu diametrul de 3 cm, diluția fiind de 0,5 : 1 (lichid : solid).

Analiza granulometrică

Mărimea μ	>150	150—100	100—75	75—60	60—40	40—20	20—10	<10
%	0,5	1,1	4,1	5,2	14,3	24,8	44,1	5,9
% cumulat	0,5	1,6	4,7	8,9	20,2	47,0	94,1	100,0

Sortul 3

Concentrat de galenă-Capnic măcinat umed timp de 15′ într-o moară cu aceleași caracteristici de mai sus.

Analiza granulometrică

Mărimea μ	>150	150—100	100—75	75—60	60—40	40—20	20—10	<10
%	0,5	0,9	3,0	3,0	9,2	32,3	44,2	6,9
% cumulat	0,5	1,4	3,4	5,4	11,6	45,9	93,1	100,0

Sortul 4

Pentru ca în același timp cu acțiunea de măcinare, printr-o agitare mai prelungită în mediu apos să fie înlăturate unele caracteristici căpătate de particulele minerale în cursul procesului de flotație și care pot avea o influență dăunătoare asupra proprietăților suspensiei, s-a măcinat umed, concentrat de galenă-Capnic, timp de 30′, într-o moară de laborator cu o încărcătură de 3 kg bile de oțel cu diametrul de 1/2″, diluția fiind de 1 : 1 (lichid : solid).

Analiza granulometrică

Mărimea μ	>150	150—100	100—75	75—60	60—40	40—20	20—10	<10
%	0,6	0,9	3,3	5,0	11,2	32,0	41,4	5,6
%cumulat	0,6	1,5	3,8	6,8	15,0	50,0	94,4	100,0

Sortul 5

Concentrat de galenă-Capnic din sortul 4 din care s-a eliminat materialul <5 μ, constituind 2,4%.

Cu aceste 5 sorturi de concentrat de galenă-Capnic, folosite ca material de îngreunare, s-au făcut suspensii de diferite greutăți specifice, determinîndu-se principalele proprietăți ale acestora după cum urmează.

Greutatea specifică s-a determinat prin cîntărirea unui cilindru gradat de 1000 cm^3, gol și cu suspensie, verificîndu-se apoi prin calcul. Pentru control s-au făcut din timp în timp și determinări cu ajutorul picnometrului la balanța de precizie.

Consistența sau viscozitatea aparentă. Cum pînă în prezent nu există o metodă care să dea o mărime corectă caracterizînd viscozitatea sau mai corect spus, consistența lichidelor ne-Newtoniene, cum este cazul unei suspensii grele, și deoarece consistența sau viscozitatea aparentă caracterizează comportarea suspensiilor grele corespunzînd viscozității lichidelor pure, am determinat consistența suspensiilor prin metode asemănătoare acelora care se folosesc la determinarea viscozității lichidelor pure. În acest sens am utilizat un viscozimetru cu scurgere, de construcție specială, executat de noi (fig. 1). Este vorba de un viscozimetru cu agitator, cu capilar vertical, prevăzut cu două nervuri pentru a evita rotirea suspensiei în cilindru în timpul lucrului agitatorului și a asigura densitatea constantă a suspensiei la trecerea sa prin capilar. Determinarea viscozității aparente a unei suspensii s-a făcut prin măsurarea timpurilor T_m și T_a de scurgere a unor volume egale de suspensie și respectiv apă. Cunoscînd densitatea δ a suspensiei și viscozitatea η_a a apei la temperatura mediului înconjurător, s-a determinat viscozitatea aparentă η_m a suspensiei cu formula

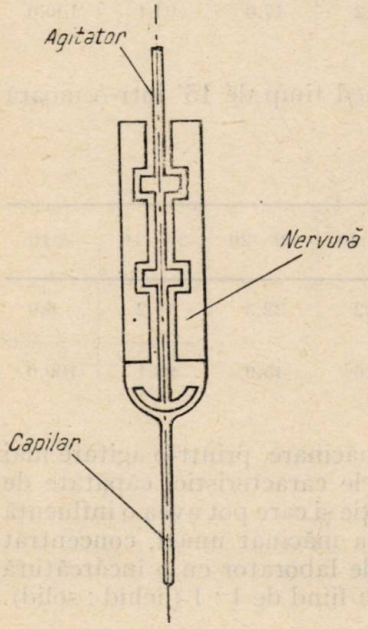


Fig. 1. — Viscozimetru cu agitator, cu capilar vertical.

$$\eta_m = \eta_a \frac{T_m}{T_a} \delta.$$

Remarcăm că, în urma verificărilor făcute cu lichid pur, am constatat că turațiile agitatorului nu afectează în mod sensibil rezultatele măsurătorilor executate.

Stabilitatea suspensiei. O metodă general admisă de determinare a stabilității unei suspensii grele, de asemenea nu există pînă în prezent. În literatura de specialitate această caracteristică a unei suspensii este apreciată de obicei după viteza sa de sedimentare într-o anumită perioadă de timp, de exemplu 20—30′.

În încercările noastre pentru controlul stabilității, s-au făcut o serie de determinări de viteză de cădere a suspensiei, urmărindu-se într-un cilindru gradat viteza de coborîre a suprafeței de separare suspensie-apă limpede.

Deși după această metodă de apreciere a stabilității, la o aceeași viteză de coborîre a suprafeței de separare se pot avea în straturile superioare cele mai diferite densități ale suspensiei, în funcție de compoziția granulometrică a substanței de îngreunare, am considerat totuși că pentru aprecierile noastre comparative metoda este destul de edificatoare.

În ceea ce privește *compoziția granulometrică* a diferitelor sorturi de substanță de îngreunare, aceasta s-a determinat pentru fracțiunile mai mari de 60 μ prin metoda cernerii folosind site standardizate, iar pentru cele mai mici de 60 μ prin analiza în curent de apă, folosind aparatul Nöbel.

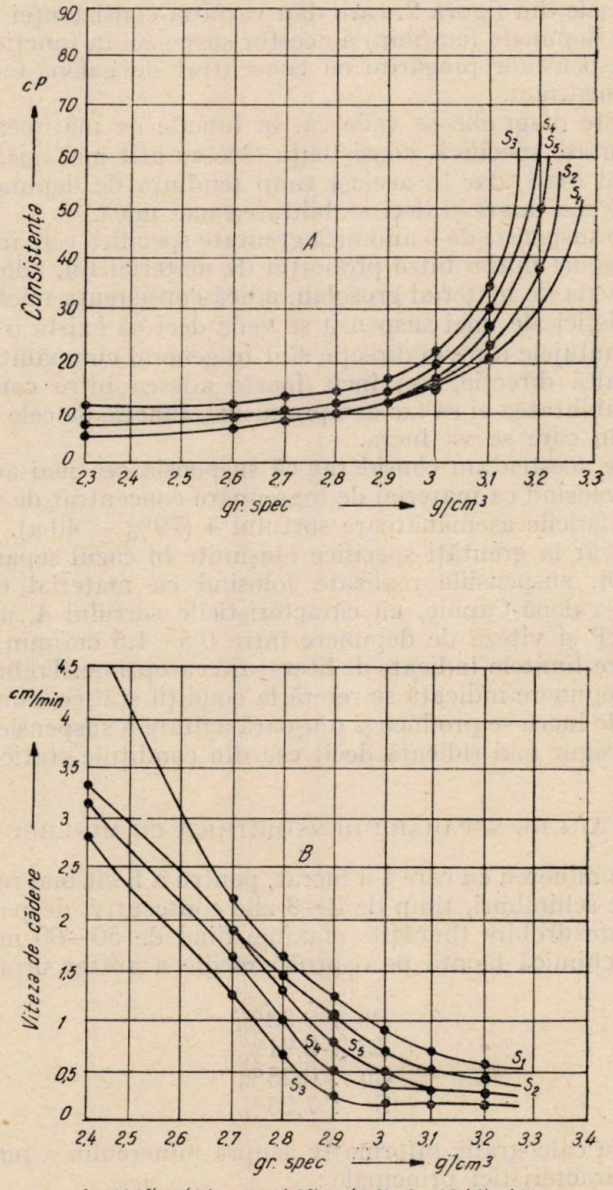


Fig. 2

A. Variația consistenței suspensiilor în funcție de greutatea specifică a lor. *B*. Variația vitezelor medii de depunere a suspensiilor în funcție de greutatea specifică a lor.

Pe baza rezultatelor obținute în urma determinărilor efectuate, s-au trasat diagramele din figura 2, care dau variația consistenței (cP) și a vitezelor medii de depunere (cm/min) a acestor suspensii în funcție de greutatea specifică a suspensiilor pregătite cu concentrat de galenă-Capnic măcinat la diferite dimensiuni.

Din aceste diagrame se vede că, în funcție de mărimea particulelor, la aceeași greutate specifică, consistența este cu atît mai mică cu cît particulele sînt mai mari, dar în același timp tendința de depunere (viteza de depunere) este mai mare și deci stabilitatea mai mică.

Pentru o suspensie de o anumită greutate specifică este important să se găsească un raport optim între proporția de material fin, adică stabilitatea mare, și proporția de material grosolan, adică consistența mică. Între aceste două caracteristici ale unei suspensii se vede deci că există o foarte strînsă legătură și avantajele dintr-o direcție sînt în general cumpănite cu dezavantaje din cealaltă direcție, așa încît foarte adesea între consistența unei suspensii și stabilitatea ei se fac compromisuri, funcție de cele mai multe ori de condițiile în care se va lucra.

Bazat pe acestea am considerat că suspensia cea mai adecvată se va putea obține folosind ca material de îngreunare concentrat de galenă-Capnic avînd caracteristicile asemănătoare sortului 4 (79% $< 40\ \mu$).

Într-adevăr la greutăți specifice obișnuite în cazul separării minereurilor (2,7—2,9), suspensiile realizate folosind ca material de îngreunare concentrat de galenă-Capnic, cu caracteristicile sortului 4, au consistența între 10—14 cP și viteza de depunere între 0,5—1,5 cm/min, cifre care se integrează între limitele indicate de literatură ca optime. Trebuie menționat că viteza de depunere indicată se referă la condiții statice, cum însă în condiții normale de lucru se produce și o ușoară agitare a suspensiei, stabilitatea acesteia va fi sigur mai ridicată decît cea din condițiile statice.

C. ÎNCERCĂRI DE SEPARARE DENSIMETRICĂ CU MINEREU CAPNIC

Proba de minereu cu care s-a lucrat, pentru a fi cît mai reprezentativă, a fost luată pe schimburi, timp de 2—3 zile consecutiv, de pe banda colectoare de la antezdrobire (bucățile maxime fiind de 50—60 mm).

Analiza chimică făcută pe o probă medie a arătat următoarele conținuturi

Pb : 2,33%
Zn : 2,91%
Cu : 0,25%
S : 7,25%

Un studiu calcografic informativ asupra minereului a pus în evidență următoarele caracteristici principale :

Mineralizația este constituită din : blendă, galenă, calcopirită, pirită, marcasită, tetraedrit, oligist în asociație cu o gangă formată din cuarț, calcit și rodocrozit.

Mineralele metalice sînt legate în general de ganga de cuarț și numai întîmplător de calcit sau rodocrozit.

Blenda se prezintă în granule mari (max. 8 mm) formînd împreună cu galena cuiburi bine dezvoltate, uneori chiar compacte (3—4 cm). O mică parte din granulele de blendă (cca. 20%) formează impregnații în cuarț, izolate sau împreună cu galena sau calcopirita.

Asociația cea mai frecventă o formează blenda cu galena și este în general grobă (>2mm) constituind cuiburi sau benzi. În unele cazuri blenda formează și asociații strînse cu galena și anume : filonașe de galenă de 0,03—0,12 mm străbat masa plajelor de blendă sau incluziuni fine de galenă (sub 0,2 mm) impregnează periferia granulelor de blendă. Asociația blendă-calcopirită este mai rară însă este foarte intimă (0,1 mm). Asociația blendă-gangă este în general mai puțin intimă decît cu galena întrucît acestea sînt împreună incluse în gangă.

Galena are un mod de prezentare asemănător cu al blendei, cu care se asociază formînd cuiburi bine dezvoltate (2—3 cm). Spre deosebire de blendă, galena formează asociații mai strînse cu calcopirita și uneori cu cuarțul (granule de galenă de 0,1—0,5 mm cu contururi alotriomorfe sînt diseminate în cuarț).

Calcopirita apare diferit de celelalte minerale, și anume :

— în cuiburi, pelicule sau filonașe incluse în cuarț, izolate de cuiburile de blendă și galenă ;

— ca incluziuni în blendă sau formînd incluziuni reciproce cu galena ;

— ca incluziuni fine, de forme neregulate în cuarț ;

— în asociație cu granulele de pirită.

Pirita cu răspîndirea cea mai uniformă dintre toate mineralele metalice, prezintă dimensiuni în general în jurul a 1 mm. Pirita impregnează puternic roca gazdă, apărînd în cristale idiomorfe sau formează incluziuni hipidiomorfe și alotriomorfe în cuiburile de galenă și blendă sau în plajele de calcopirită.

În rezumat se poate spune că mineralele metalice predominante — blenda și galena — se prezintă în general în cuiburi (70% > 5 mm) și subordonat formează impregnații fine (izolate sau în asociație) în ganga de cuarț. Calcopirita prezintă asociații mai puțin frecvente cu pirita și galena în general fiind inclusă în cuarț. Pirita este răspîndită omogen, atît în porțiunile în care apar și celelalte minerale metalice cît și în fragmentele de rocă. Ganga este reprezentată în principal prin cuarț și subordonat prin calcit și rodocrozit. Asociația dintre mineralele metalice este mai strînsă decît între acestea și gangă.

În ipoteza unei preconcentrări se poate afirma că la o sfărîmare grobă, majoritatea blendei și galenei (cca. 75%) formînd cuiburi bine dezvoltate, se va putea libera de gangă ; totuși o bună parte din mineralele metalice (cca. 25%) apărînd ca impregnații cu dimensiuni sub 2—3 mm, la o sfărîmare prea grobă s-ar putea pierde, în urma preconcentrării, cu grăunții de steril. Cum însă în unele granule aceste impregnații sînt puternice, greutateas pecifică a acestora va crește simțitor, ele putînd trece deci la preconcentrare în concentrat. De asemenea duritatea mare a cuarțului și friabilitatea mare a galenei și blendei permit dezasocierea acestora de steril chiar la o sfărîmare grobă (suprafețele libere ale particulelor vor putea fi astfel eliberate de mineralele metalice). Deci se poate spune că numai o mică parte din mien-

ralele metalice va rămîne ca incluziuni în gangă, dînd la preconcentrare pierderi în steril.

Actualmente valorificarea minereului de sulfuri complexe de la Capnic se face prin flotația diferențială totală a minereului. Rezultatele ce se obțin în urma flotației sînt indicate în tabela 1 care cuprinde indicii tehnologici calitativi medii de funcționare ai instalației de flotație Capnic.

Tabela 1

Produse	Conținut de metal %				Extracția de metal %			
	Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Minereu brut	2,3—2,6	2,9—3,3	0,3—0,45	8,1—10,0				
Concentrat plumbos	49—53	6,0—7,0	6,95—7,5	20—23	80—87		63—78	
Concentrat zincos	1,5—2,8	48—50	0,9—1,1	33—35		63—70		
Concentrat piritos	2—3,5	4,5—8	0,5—0,9	40—48				15—30
Steril	0,15—0,2	0,45—0,6	0,04—0,08	4,2—5,4				

Pentru a vedea cum se repartizează conținutul de metale utile pe clase granulometrice, după ce minereul a fost sfărîmat la 22 mm, s-a făcut o analiză granulometrică a lui și s-au determinat principalele elemente din fiecare clasă, rezultatele fiind consemnate în tabela 2.

Tabela 2

Clasa granulometrică mm	Extracție în greutate %	Conținut de metal %				Extracția de metal %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
22—18	39,63	1,48	2,01	0,21	6,34	26,70	29,75	38,32	36,30
18—15	10,28	1,98	2,10	0,20	6,61	9,25	7,98	9,37	9,82
15—12	12,13	1,90	2,42	0,19	6,11	10,43	10,95	10,60	10,65
12—9	5,32	1,95	2,56	0,20	6,21	4,70	5,13	4,87	4,78
9—5	10,27	2,02	2,78	0,18	7,01	9,75	10,75	8,55	10,34
5—3	5,02	2,22	3,02	0,17	6,76	5,03	5,69	3,94	4,92
3—1	6,20	2,31	3,60	0,19	6,84	6,44	8,33	5,38	6,08
<1	11,15	5,47	5,12	0,37	10,05	27,70	21,42	18,97	17,11
22—0	100,00	2,20	2,67	0,21	6,94	100,00	100,00	100,00	100,00

Se observă din această tabelă că în urma sfărîmării minereului rezultă o anumită tendință de îmbogățire mai ales în Pb și Zn a fracțiunilor granulometrice mai fine, aceasta desigur ca urmare a friabilității mai accentuate a galenei și blendei.

Tabela 5

Fracțiunea densimetrică	Produs greu														Produs ușor					
	Extracția în greut. cumulată		Conținut de metal cumulat				Extracția de metal cumulată								Extracția în greut. cumulată		Conținut de metal cumulat			
							Față de clasă				Față de minereul brut									
	% din clasă	% din minereul brut	Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S	% din clasă	% din minereul brut	Pb	Zn	Cu	S
Clasa 28—3 mm																				
> 3,05	25,13	22,00	3,47	5,01	0,32	10,35	47,20	57,80	40,00	37,60	34,70	40,00	27,00	32,00	74,87	65,50	1,32	1,23	0,171	5,30
3,05—2,9	41,55	36,45	2,79	3,67	0,32	9,47	63,00	69,90	66,10	56,80	46,10	48,75	44,85	48,30	58,45	51,05	1,19	1,12	0,129	5,11
2,9 —2,8	64,63	56,45	2,39	2,91	0,27	8,64	83,80	85,90	86,30	80,30	61,35	59,60	58,50	68,25	35,37	31,05	0,87	0,86	0,100	3,03
2,8 —2,75	76,68	67,00	2,21	2,60	0,24	8,29	91,50	91,10	92,80	91,40	67,30	63,30	62,00	77,70	23,32	20,50	0,68	0,80	0,094	2,60
2,75—2,7	87,68	76,80	2,10	2,38	0,22	7,61	96,90	95,60	97,80	96,10	73,30	66,80	65,00	82,10	12,32	10,70	0,51	0,73	0,094	2,09
2,7 —2,65	95,80	83,75	1,94	2,26	0,21	7,16	99,60	98,90	99,80	98,75	73,90	68,80	67,80	84,00	4,20	3,75	0,39	0,69	0,090	1,96
< 2,65	100,00	87,50	1,85	2,18	0,20	6,93	100,00	100,00	100,00	100,00	73,91	69,55	67,80	85,20	—	—	—	—	—	—
Clasa 22—3 mm																				
> 3,05	28,64	23,65	4,65	6,15	0,45	13,42	77,10	72,80	74,15	59,40	50,40	52,10	50,80	45,70	71,36	59,00	0,550	0,93	0,063	3,68
3,05—2,9	36,78	30,40	3,93	5,10	0,40	11,50	84,00	77,50	86,30	65,10	54,55	55,20	57,80	50,10	63,22	52,25	0,440	0,86	0,038	3,56
2,9 —2,8	58,35	48,20	2,78	3,82	0,28	9,35	94,40	92,00	93,80	83,30	61,30	65,80	64,30	64,50	41,65	34,45	0,230	0,44	0,026	2,61
2,8 —2,75	74,12	61,50	2,26	3,12	0,23	8,10	97,80	95,90	100,00	93,00	63,60	68,60	67,15	71,50	25,88	21,15	0,154	0,37	—	1,83
2,75—2,7	84,95	70,00	2,01	2,82	0,20	7,41	98,10	98,90	100,00	95,90	64,50	70,30	67,15	74,70	15,05	12,65	0,070	0,20	—	1,32
2,7 —2,65	93,85	77,30	1,84	2,57	0,18	6,87	100,00	99,80	100,00	99,20	65,15	71,00	67,15	75,30	6,15	5,35	—	0,18	—	0,85
< 2,65	100,00	82,65	1,72	2,42	0,17	6,49	100,00	100,00	100,00	100,00	65,15	71,45	67,15	76,60	—	—	—	—	—	—
Clasa 17—3 mm																				
> 3,05	18,80	13,65	4,86	5,00	0,42	12,52	73,10	59,20	55,15	44,80	29,20	23,70	23,80	24,70	81,20	58,85	0,410	0,79	0,079	3,53
3,05—2,9	28,34	20,50	3,61	3,97	0,33	10,50	81,70	70,85	65,20	56,65	32,60	28,30	28,20	31,20	71,66	52,00	0,350	0,67	0,070	3,16
2,9 —2,8	46,04	33,95	2,46	2,96	0,25	8,60	90,80	87,10	82,75	75,80	36,80	35,10	35,40	42,10	53,96	38,55	0,210	0,41	0,046	2,34
2,8 —2,75	61,39	44,55	1,94	2,37	0,22	7,27	95,60	93,00	94,50	85,30	38,20	36,80	40,75	47,10	38,61	27,95	0,143	0,33	0,021	1,95
2,75—2,7	78,74	57,10	1,58	1,96	0,18	6,39	98,90	97,80	98,00	96,75	40,00	39,00	42,80	53,00	21,26	15,40	0,055	0,19	0,013	1,02
2,7 —2,65	88,17	64,00	1,41	1,77	0,16	5,80	99,90	98,80	99,40	98,00	40,00	39,50	42,80	53,70	11,83	8,50	0,020	0,18	0,009	0,88
< 2,65	100,00	72,50	1,25	1,58	0,14	5,22	100,00	100,00	100,00	100,00	40,00	39,80	42,80	55,00	—	—	—	—	—	—

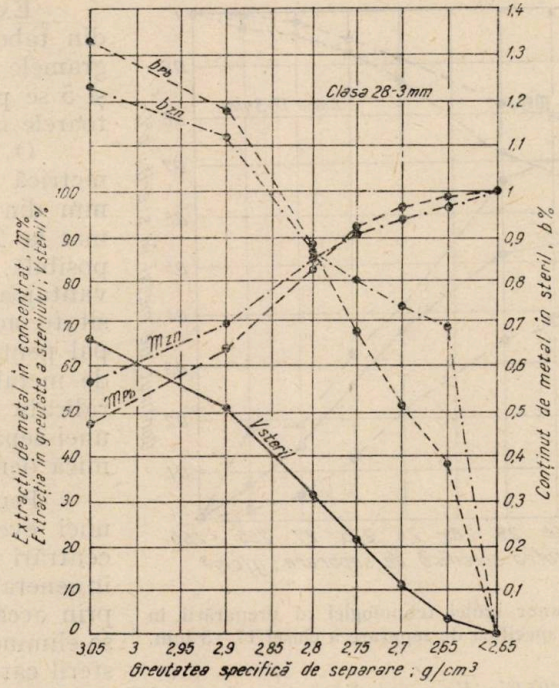


Fig. 3.— Variaţia unor indici tehnologici ai preparării în funcţie de greutatea specifică de separare a clasei 28—3 mm.

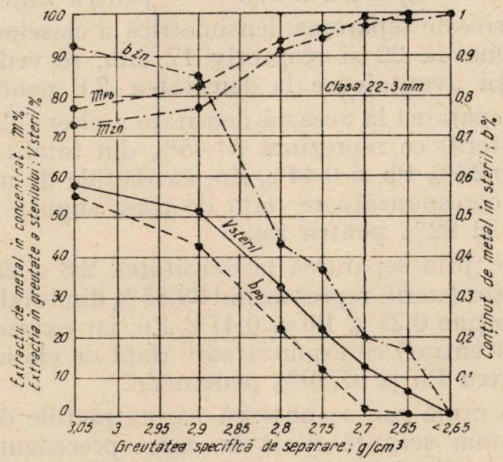


Fig. 4.— Variaţia unor indici tehnologici ai preparării în funcţie de greutatea specifică de separare a clasei 22—3 mm.

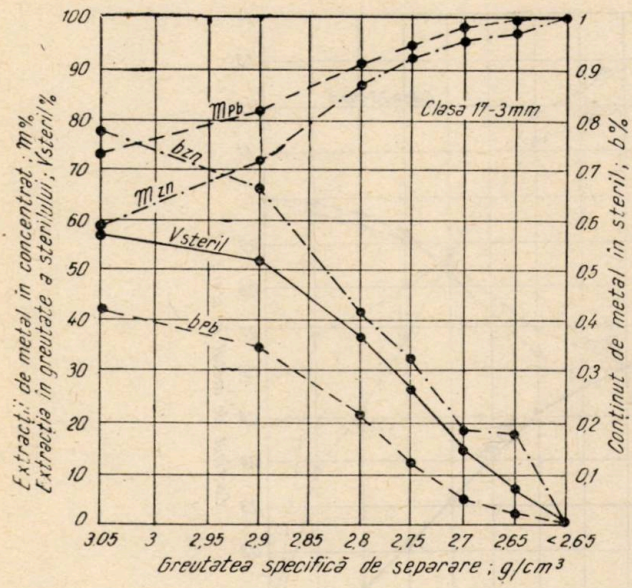


Fig. 5. — Variația unor indici tehnologici ai preparării în funcție de greutatea specifică de separare a clasei 17—3 mm.

Examinînd datele din tabela 5 cît și diagramele din figurile 3, 4 și 5 se pot trage următoarele concluzii :

O separare densimetrică a clasei 28—3 mm din minereul sfărîmat la 28 mm nu este posibilă, în condiții avantajoase, la nici o densitate, aceasta în principal pentru că pierderile de metale în steril sînt ridicate chiar în cazul unei separări la cea mai mică densitate.

Pentru ca aplicarea unei eventuale preconcentrări să fie rentabilă, în general, este necesar ca prin această operație să se elimine o cantitate de steril care să reprezinte cel puțin 25 — 30 % din totalitatea minereului prelucrat. Or, acestei extracții de produs ușor, în cazul de față, îi corespund pe de o parte pierderi ridicate de metale în steril (0,87% Pb ; 0,86% Zn), pe de altă parte extracții de metale în concentrat (față de clasa supusă separării) destul de reduse (83,8%pentru Pb ; 86,3% pentru Zn).

În ceea ce privește separarea densimetrică a claselor 22-3 și 17-3 mm, din minereul sfărîmat la 22 și respectiv 17 mm, se vede că aceasta este posibilă în condiții avantajoase la densitatea 2,8 pentru ambele cazuri.

Astfel prin separarea la această densitate a clasei 22—3 mm se obține un produs ușor (steril) ce reprezintă 34,45% din totalitatea minereului și care mai conține 0,23% Pb și 0,44% Zn, extracțiile de metal din produsul greu (concentrat) corespunzătoare (față de clasa supusă separării) fiind de 94,4% pentru Pb și 92% pentru Zn.

De asemenea, prin separarea la densitatea 2,8 a clasei 17—3 mm se obține un produs ușor (steril) reprezentînd 38,55% din totalitatea minereului ; acest steril mai conține 0,21% Pb și 0,41% Zn, iar extracțiile de metal din produsul greu (concentrat) corespunzătoare (față de clasa supusă separării) sînt de 90,8% pentru Pb și 87,10% pentru Zn.

În acest din urmă caz se observă că extracțiile de metal din concentrat sînt ceva mai scăzute decît în cazul precedent (separarea clasei 22—3 mm) în schimb însă cantitatea de steril eliminată este sensibil mai ridicată, pierderile de metale din acesta fiind cam de același ordin de mărime cu cele din cazul precedent.

O ultimă observație ce se poate face este aceea că pierderile de metale din sterilul obținut în urma separării densimetrice la densitatea 2,8 a claselor 22—3 și 17—3 mm, sînt în mod foarte sensibil apropiate acelora din sterilul obținut actualmente prin flotația totală a minereului (0,15—0,2% Pb și 0,45—0,6% Zn, după cum se vede în tabela 1).

Rezultatele ce se obțin în urma analizelor densimetrice ne indică posibilitatea separării în condiții avantajoase a unei cantități destul de mari din sterilul conținut de minereu. Pe această bază, pentru a stabili rezultatele ce se pot obține în condiții cît mai aproape de cele industriale, am executat încercări de separare în suspensie grea cu densitatea 2,8 atît cu clasa 22—3 mm din minereul sfărîmat la 22 mm cît și cu clasa 17—3 mm din minereul sfărîmat la 17 mm. Suspensia grea folosită am realizat-o întrebuințînd ca material de îngreunare concentrat de galenă-Capnic pregătit în condițiile anterior stabilite ca optime.

Încercările au fost executate într-un con de tablă cu o capacitate de 2,5 l, prevăzut cu un agitator manual.

Rezultatele obținute la separarea clasei 22—3 mm în suspensie de galenă cu gr. sp. de 2,8 g/cm³ sînt date în tabela 6.

Ținînd seama de aceste rezultate precum și de acelea date în tabela 3, pentru a avea o imagine mai completă asupra posibilităților acestei metode, am alcătuit tabela 7 și pe baza ei schema din figura 6.

De asemenea rezultatele obținute la separarea clasei 17—3 mm în suspensie de galenă cu gr. sp. de 2,8 g/cm³ sînt date în tabela 8, pe baza căreia, precum și a datelor din tabela 3, s-a alcătuit tabela 9 și conform acesteia schema din figura 7.

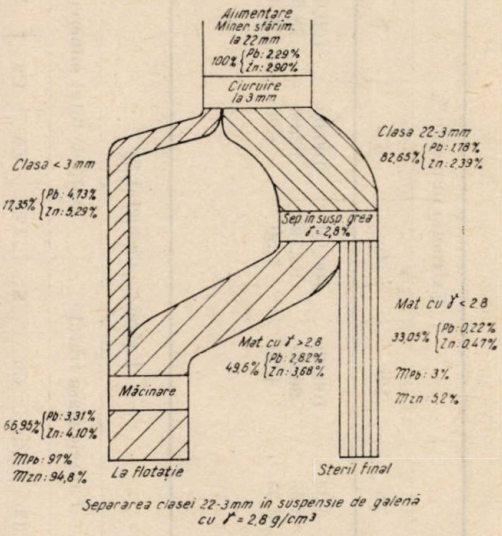


Fig. 6. — Separarea clasei 22—3 mm în suspensie de galenă cu $\gamma = 2{,}8$ g/cm³.

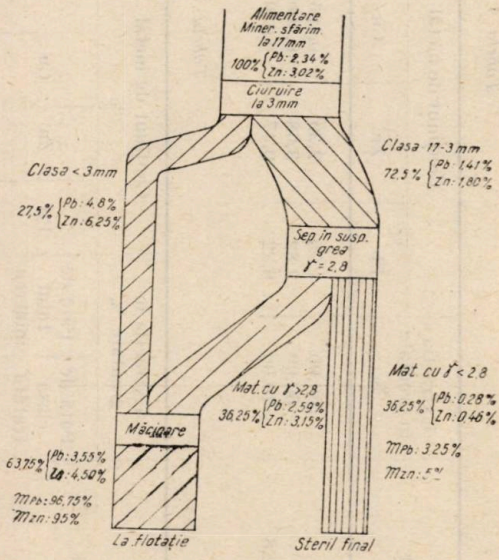


Fig. 7. — Separarea clasei 17—3 mm în suspensie de galenă cu $\gamma = 2{,}8$ g/cm³.

Tabela 6

Produsul	Extracția în greutate %	Conținut de metal %				Extracția în metal %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Clasa 22—3 mm	100,00	1,78	2,39	0,196	6,34	100,00	100,00	100,00	100,00
Cade la $\gamma = 2,8$	60,00	2,82	3,68	0,300	8,35	96,00	92,50	92,00	78,65
Plutește la $\gamma = 2,8$	40,00	0,22	0,47	0,040	3,35	4,00	7,50	8,00	21,35

Tabela 7

Produsul	Extracția în greutate %		Conținut de metal %				Extracția de metal %							
	Față de clasa tratată	Față de total minereu	Pb	Zn	Cu	S	Față de clasa tratată				Față de total minereu			
							Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Minereu original		100,0	2,29	2,90	0,217	6,95					100,00	100,00	100,00	100,00
Clasa 22—3 mm (alimentarea)	100,00	82,65	1,78	2,39	0,190	6,34	100,00	100,00	100,00	100,00	64,10	68,20	72,00	75,25
Cade la $\gamma = 2,8$	60,00	49,60	2,82	3,68	0,300	8,35	96,00	92,50	92,00	78,65	61,10	63,00	67,60	59,75
Plutește la $\gamma = 2,8$	40,00	33,05	0,22	0,47	0,040	3,35	4,00	7,50	8,00	21,35	3,00	5,20	4,40	15,50
Clasa < 3 mm		17,35	4,35	5,29	0,350	9,80					35,90	31,80	28,00	24,75
Clasa < 3 mm + produsul din cl. 22—3 mm căzut la $\gamma = 2,8$		66,95	3,31	4,10	0,310	8,74					97,00	94,80	95,60	84,50
Steril		33,05	0,22	0,47	0,040	3,35					3,00	5,20	4,40	15,50

Tabela 8

Produsul	Extracția în greutate %	Conținut de metal %				Extracția în metal %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Clasa 17—3 mm	100,00	1,41	1,80	0,17	6,10	100,00	100,00	100,00	100,00
Cade la $\gamma = 2,8$	50,00	2,59	3,15	0,31	9,10	92,20	87,35	88,75	75,40
Plutește la $\gamma = 2,8$	50,00	0,22	0,46	0,04	3,00	7,80	12,65	11,25	24,60

Tabela 9

Produsul	Extracția în greutate %		Conținut de metal %				Extracția de metal %							
	Față de clasa tratată	Față de total minereu	Pb	Zn	Cu	S	Față de clasa tratată				Față de total minereu			
							Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Miner. original		100,00	2,34	3,02	0,25	7,20					100,00	100,00	100,00	100,00
Clasa 17—3 mm (alimentarea)	100,00	72,50	1,41	1,80	0,17	6,10	100,00	100,00	100,00	100,00	43,60	43,50	49,40	61,50
Cade la $\gamma = 2,8$	50,00	36,25	2,59	3,15	0,31	9,10	92,20	87,35	88,75	75,40	40,35	38,50	43,50	46,75
Plutește la $\gamma = 2,8$	50,00	36,25	0,22	0,46	0,04	3,00	7,80	12,65	11,25	24,60	3,25	5,00	5,90	14,75
Clasa < 3 mm		27,50	4,80	6,25	0,46	10,35					56,40	56,50	50,60	38,50
Clasa < 3 mm + produsul din cl. 17—3 mm căzut la $\gamma = 2,8$		63,75	3,55	4,50	0,37	9,65					96,75	95,00	94,10	85,25
Steril		36,25	0,22	0,46	0,04	3,00					3,25	5,00	5,90	14,75

Examinînd aceste ultime două scheme se pot trage următoarele concluzii :

Separarea claselor de minereu 22—3 și 17—3 mm din minereul sfărîmat la 22 și respectiv 17 mm în suspensie de galenă cu gr.sp. 2,8 g/cm³ conduce în ambele cazuri la posibilitatea unei preconcentrări a minereului în condiții avantajoase. Astfel, în cazul separării clasei 22—3 mm se elimină din circuit o cantitate de steril care reprezintă 33,05% din minereul brut, steril ce mai conține 0,22% Pb și 0,47% Zn ceea ce înseamnă pierderi de 3% pentru Pb și 5,2% pentru Zn.

În ceea ce privește separarea clasei 17—3 mm, în acest caz se elimină din circuit o cantitate de steril ce reprezintă 36,25% din minereul brut, steril care mai conține 0,22% Pb și 0,46% Zn, ceea ce înseamnă pierderi de 3,25% pentru Pb și 5% pentru Zn. Se observă că atît în ceea ce privește pierderile de metale în steril cît și în ceea ce privește extracțiile de metale din produsul greu, rezultatele sînt foarte apropiate în ambele cazuri, cu deosebirea că în cazul separării clasei 17—3 mm se elimină o cantitate de steril cu 3,20% mai mare decît în cazul separării clasei 22—3 mm.

În concluzie se poate afirma că prin separarea în suspensie de galenă cu gr.sp. 2,8 g/cm³, a clasei $>$ 3 mm din minereul sfărîmat între 17—22 mm, se elimină din circuit o cantitate de steril ce reprezintă între 33—36% din minereul brut, pierderile de metale fiind de circa 3% pentru Pb și circa 5% pentru Zn.

★

Cum industrial preconcentratul obținut la separarea densimetrică, împreună cu materialul $<$ 3 mm urmează a fi prelucrat în continuare prin flotație, am considerat că este necesar să executăm unele încercări informative de flotație cu acest produs îmbogățit, urmărind numai posibilitatea de a obține cel puțin rezultate care să se încadreze, în special în ceea ce privește pierderile de metale în steril, între limitele celor obținute actualmente în uzină, prin flotația totală a minereului brut.

În acest sens am executat o încercare de flotație diferențială, urmată de reflotarea concentratelor de galenă și de blendă, cu material constituit din amestec, în proporțiile respective, între produsul cu gr.sp. $>$ 2,8 g/cm³ obținut la separarea densimetrică a clasei 17—3 mm și produsul $<$ 3 mm din minereul sfărîmat la 17 mm.

Condițiile de lucru în care s-a executat această încercare am căutat să fie din punct de vedere al măcinării și diluției cît mai apropiate de acelea în care se face actualmente, în uzină, flotația minereului brut.

În ceea ce privește consumul de reactivi, fiind vorba de un produs ceva mai bogat în metale utile decît acela care se prelucrează actualmente în uzină, am folosit pe cît posibil aceeași reactivi, consumul fiind însă majorat cu circa 20% față de cel din uzină.

Condițiile de lucru în care am executat această încercare au fost deci următoarele :

— măcinare : —48 ochiuri/țol
— diluție : 1 : 3 (solid : lichid)
— consumul de reactivi se vede în tabela alăturată.

Rezultatele obținute în această încercare sînt înscrise în tabela 10.

Se observă că atît din punct de vedere al calității concentratelor cît și din punct de vedere al extracțiilor de metal din concentrate și al pierderilor de metale în steril, rezultatele nu sînt mulțumitoare.

În continuare, am executat cu același material o nouă încercare de flotație diferențială urmată de reflotarea concentratelor de galenă și de blendă, păstrînd aceleași condiții de lucru ca la încercarea precedentă, în afară de măcinare care s-a făcut la — 75 ochiuri/țol.

Rezultatele obținute la această încercare se văd în tabela 11.

Consum de reactivi

Flotația	Reactivi	Consum g/t	Timp de agitare + flotare + reflotare
Galenei	— var	2 500	20′
	— SiO_3Na_2	500	
	— CNNa	90	
	— So_4Zn	360	
	— Xantat etil de Na	42	
	— Phosocrezol	120	
Blendei	— var	500	28′
	— SO_4Cu	1 250	
	— Xantat etil de Na	80	
	— Phosocrezol	60	
Piritei	— H_2SO_4	3 750	17′
	— Xantat etil de Na	185	
	— Flotanol	45	

Tabela 10

Produse	Extracție în greutate %	Conținut de metal %				Extracția de metal %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Alimentare	100,00	5,54	4,68	0,41	10,80	100,00	100,00	100,00	100,00
Concentrat galenă	6,35	45,75	7,80	4,75	16,00	81,50	10,60	73,10	9,40
Concentrat blendă	5,97	2,25	41,00	0,85	26,20	3,78	52,25	12,25	14,45
Concentrat pirită	12,30	1,50	7,50	0,31	37,00	5,22	19,75	9,25	39,75
Steril	75,38	0,44	1,08	0,03	5,20	9,50	17,40	5,40	36,40

Tabela 11

Produse	Extracția în greutate %	Conținut de metal %				Extracția de metal %			
		Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Alimentare	100,00	3,53	4,26	0,45	11,65	100,00	100,00	100,00	100,00
Concentrat galenă	6,10	51,00	4,02	6,25	21,50	88,30	5,60	82,90	11,10
Concentrat blendă	6,08	1,90	50,85	0,30	30,72	3,10	72,60	3,95	14,60
Concentrat pirită	12,50	1,20	3,95	0,30	45,00	4,10	11,50	8,10	48,00
Steril	75,20	0,22	0,57	0,03	4,12	4,50	10,30	4,95	26,30

Tabela 12

Produsul	Extracție în greutate %		Conținut de metal %				Extracția de metal %							
							Față de minereul flotat				Față de total minereu			
	Față de minereul flotat	Față de total minereu	Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S	Pb	Zn	Cu	S
Minereu original		100,00	2,32	2,89	0,30	8,49					100,00	100,00	100,00	100,00
Minereu pt. flotație	100,00	63,75	3,53	4,26	0,45	11,65	100,00	100,00	100,00	100,00	97,00	94,40	95,00	87,50
Concentrat galenă	6,10	3,89	51,00	4,02	6,25	21,50	88,30	5,60	82,90	11,10	85,50	5,45	78,60	9,67
Concentrat blendă	6,08	3,86	1,90	50,85	0,30	30,72	3,10	72,60	3,95	14,60	3,10	68,80	3,80	13,73
Concentrat pirită	12,50	7,95	1,20	3,95	0,30	45,01	4,10	11,50	8,10	48,00	4,05	10,60	7,85	41,35
Steril flotație	75,20	48,05	0,22	0,57	0,03	4,12	4,50	10,30	4,95	26,30	4,35	8,55	4,75	22,75
Steril preconcentrare		36,25	0,22	0,46	0,04	3,00					3,00	5,60	5,00	12,50
Steril total		84,30	0,22	0,53	0,04	3,64					7,35	15,15	9,75	35,20

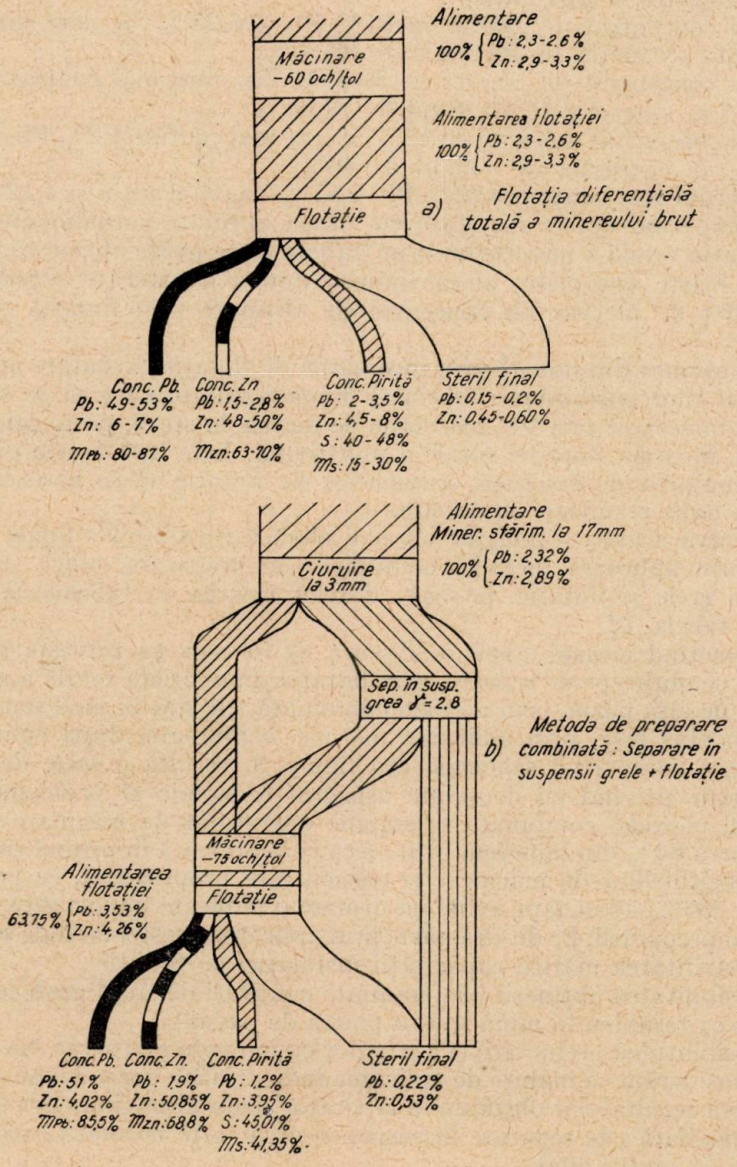


Fig. 8

a) Flotația diferențială totală a minereului brut. *b*) Metoda de preparare combinată: separare în suspensii grele + flotație.

Examinînd acest tablou se vede că prin flotația diferențială a produsului îmbogățit se pot obține :

Un concentrat de galenă cu 51% Pb și 6,25% Cu, care mai conține 4,02% Zn, extracția în Pb fiind de 88,30%.

Un concentrat de blendă cu 50,85% Zn, care mai conține 1,9% Pb și 0,3% Cu, extracția în Zn fiind de 72,60%.

Un concentrat de pirită cu 45% S, care mai conține 1,2% Pb, 3,95% Zn și 0,3% Cu, extracția în S fiind de 48%.

Sterilul mai conține 0,22% Pb, 0,57% Zn, 0,03% Cu și 4,12% S.

Comparînd aceste rezultate cu acelea obținute actualmente în uzină prin flotația totală a minereului brut (tabela 1), se poate afirma că în general ele sînt foarte apropiate, observîndu-se numai o oarecare superioritate a extracțiilor de metale din concentratele obținute prin flotația preconcentratului.

Menționez din nou că prin încercările de flotație executate am urmărit în primul rînd posibilitatea obținerii unor rezultate care să se suprapună mai ales în ceea ce privește pierderile de metale în steril, peste cele obținute în uzină, în urma flotației totale a minereului. Este însă foarte probabil ca prin executarea de încercări sistematice de flotație să se găsească soluția obținerii unor rezultate superioare.

Pentru a avea o imagine cît mai clară a rezultatelor finale ce se pot obține prin aplicarea metodei combinate de preparare, adică separare în suspensii grele și flotație, pe baza datelor înscrise în tabelele 9 și 11 am alcătuit tabela 12.

Cercetînd această tabelă se observă că în ceea ce privește rezultatele finale ce se obțin, pe de o parte, prin flotația diferențială totală a minereului brut, pe de altă parte, prin metoda combinată, ele sînt în mod sensibil apropiate. În plus însă, prin aplicarea metodei combinate, după cum se poate vedea ușor comparînd schemele din figura 8, rezultă o serie de avantaje substanțiale privind cu deosebire aspectul economic al problemei. Astfel, în cadrul metodei combinate se supune operațiilor de măcinare și flotație numai circa 64% din minereul brut, ceea ce reprezintă în primul rînd o reducere a cheltuielilor de măcinare și concentrare propriu-zisă, ce poate varia între 25—36%, acest fapt avînd ca urmare o reducere importantă a prețului de cost al preparării. Pe de altă parte prin aplicarea acestei metode se creează :

posibilitatea măririi capacității instalației de flotație ;

posibilitatea obținerii unei anumite cantități de steril grob ce va putea fi folosit ca rambleu în mină sau ca piatră de pavaj ;

posibilitatea prelucrării și a părților cu minereu mai sărac din zăcămînt.

Considerăm că înainte de aplicarea industrială a acestei metode, pentru verificarea rezultatelor obținute în laborator și stabilirea indicilor de funcționare a instalației de separare în suspensii grele, este necesară executarea de încercări în stație pilot.

D. CONCLUZII

Un studiu calcografic asupra minereului Capnic, precum și o serie de analize densimetrice executate cu probe din acest minereu sfărîmat la diferite dimensiuni, au pus în evidență posibilitatea aplicării, înainte de

operațiile de măcinare și concentrare propriu-zisă, a unei preconcentrări a minereului prin metoda cu suspensii grele.

Încercările efectuate în laborator au avut ca scop determinarea, pe de o parte, a posibilităților obținerii unei suspensii grele adecuate, pe de altă parte, a rezultatelor pe care se poate conta prin prelucrarea minereului Capnic în asemenea suspensii, în condițiile indicate de analizele densimetrice.

Materialul de îngreunare cel mai indicat pentru realizarea suspensiei grele am considerat că este concentratul de galenă ce se obține în instalația de flotație-Capnic, prin aceasta fiind rezolvată atît problema obținerii și transportului substanței de îngreunare cît și în mare măsură aceea a recuperării ei.

Încercările executate au indicat că suspensia cea mai adecuată se va putea obține folosind ca material de îngreunare concentrat de galenă-Capnic cu granulometria : 79% < 40 μ.

Pe baza analizelor densimetrice care au indicat ca optimă o separare la gr.sp. 2,8 g/cm^3 a materialului >3 mm din minereul sfărîmat între 17—22 mm, s-au executat încercări de separare în suspensie de galenă cu gr.sp. 2,8 g/cm^3, cu clasa > 3 mm din minereul sfărîmat la 22 și respectiv 17 mm.

Încercările au arătat că aplicîndu-se această metodă se elimină din circuit o cantitate de steril ce reprezintă între 33—36% din minereul brut, pierderile în metale fiind de circa 3% pentru Pb și circa 5% pentru zinc.

Pentru a avea o imagine cît mai clară a rezultatelor finale ce se pot obține prin conjugarea metodei de separare în suspensii grele cu flotația, s-au executat unele încercări informative de flotație cu material constituit din amestec, în proporțiile respective, între produsul cu gr.sp. $>2,8$ g/cm^3 obținut la separarea densimetrică a clasei 17—3 mm și produsul < 3 mm din minereul sfărîmat la 17 mm.

Condițiile de lucru pentru care s-au obținut rezultatele cele mai bune au fost :

— măcinare : —75 ochiuri/țol ;

— diluția : 1 : 3 (solid : lichid) ;

— consumul de reactivi, fiind vorba de un produs ceva mai bogat în metale utile decît acela care se prelucrează actualmente în uzină, a fost majorat cu circa 20% față de cel din uzină.

Rezultatele finale ce se obțin pe de o parte prin flotația diferențială totală a minereului brut, pe de altă parte prin metoda combinată, după cum se poate vedea din tabelele 1 și 12, sînt sensibil apropiate. În plus prin aplicarea metodei combinate rezultă o serie de avantaje între care cel mai pregnant se datorește faptului că în cadrul acestei metode se supune operațiilor de măcinare și flotație numai circa 64% din minereul brut, ceea ce în final înseamnă o importantă reducere a prețului de cost al preparării.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ В ТЯЖЕЛЫХ СРЕДАХ К РУДЕ С КОМПЛЕКСНЫМИ СУЛЬФИДАМИ РНР

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе излагаются результаты исследований, имеющих целью установить возможность применения метода предварительного обогащения в тяжелых средах в случае руды месторождения Капник. содержащей комплексные сульфиды, которая в настоящее время обогащается путем полной флотации.

Исходя из общеизвестного факта, что свыше 50% издержек производства в процессе обогащения падает на долю дробления и измельчения, автор стремился снизить стоимость процесса путем предварительной обработки руды таким образом, чтобы перед собственно дроблением и измельчением удалить часть пустой породы.

Минералогическое исследование, а также ряд денсиметрических анализов образцов различной крупности этой руды выявили возможность предварительного обогащения руды в тяжелых средах.

Предпринятые опыты показали, что самой подходящей средой является среда, в которой как утяжелитель применяется галеновый концентрат месторождения Капник с гранулометрическим составом 79% $< 40\,\mu$.

Опыты, произведенные с применением галеновой взвеси с удельным весом 2,8 г/мл класса $>$ 3 мм и руды, измельченной до 22 и соответственно 17 мм (согласно указаниям денсиметрического анализа), показали, что при применении этого метода удаляется из процесса дальнейшего обогащения часть пустой породы, составляющая 33 — 36% от первоначального количества руды, причем потери металла не превышают 3% для свинца и 5% для цинка.

Для более полного представления о результатах применения процесса, сочетающего метод предварительного обогащения в тяжелых средах с дальнейшей флотацией, были проведены некоторые опыты по флотации смеси, полученной при смешении в соответствующей пропорции материала с удельным весом $>$ 2,8 г/мл, полученного при денсиметрической сепарации класса 17 — 3 мм, и материала $<$ 3 мм из дробленной до 17 мм руды. Эти опыты, произведенные по мере возможности в условиях, приближающихся к заводским, доказали, что конечные результаты, полученные при применении комбинированного метода, весьма близки к результатам, получаемым в настоящее время при применении полной дифференциальной флотации исходной руды. Кроме того, при применении комбинированного метода достигается еще ряд преимуществ, из которых самым важным является то, что только около 64% исходной руды подвергаются измельчению и флотации. Это ведет в конечном итоге к значительному снижению себестоимости концентрата.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Вискозиметр с агитатором и вертикальным капилляром.

Рис. 2. — *А)* Изменение плотности взвесей в зависимости от их удельного веса. *В)* Изменение средних скоростей осаждения взвесей в зависимости от их удельного веса.

Рис. 3. — Изменение некоторых технологических показателей обогащения в зависимости от удельного веса отделения класса 28 — 3 мм.

Рис. 4. — Изменение некоторых технологических показателей обогащения в зависимости от удельного веса отделения класса 22 — 3 мм.

Рис. 5. — Изменение некоторых технологических показателей обогащения в зависимости от удельного веса отделения класса 17 — 3 мм.

Рис. 6. — Отделение класса 22 — 3 мм в галеновой взвеси с γ = 2,8 г/мл.

Рис. 7. — Отделение класса 17 — 3 мм в галеновой взвеси с γ = 2,8 г/мл.

Рис. 8. — *а)* Полная дифференциальная флотация исходной руды. Количественная и качественная схема. *б)* Комбинированный метод обогащения: отделение в тяжелых средах + флотация. Количественная и качественная схемы.

RECHERCHES EN VUE DE L'APPLICATION DE LA MÉTHODE DE SÉPARATION EN MILIEU DENSE À LA PRÉCONCENTRATION D'UN MINERAI DE SULFURES COMPLEXES DE LA R. P. ROUMAINE

RÉSUMÉ

Dans ce travail, l'auteur indique les résultats des recherches effectuées en vue de déterminer les possibilités d'application de la méthode de séparation en milieu dense, à la préconcentration du minerai de sulfures complexes de Capnic qui, actuellement, se prépare par flottation totale.

Etant donné qu'au cours du processus de préparation, plus de 50% des frais sont dus aux opérations de concassage et de broyage, une diminution substantielle des frais pourrait être obtenue en soumettant le minerai brut à un traitement préliminaire par lequel, avant le broyage et la concentration proprement dite, on éliminerait une partie du minerai, sous forme de stérile final.

L'étude chalcographique, ainsi qu'une série d'analyses densimétriques, effectuées sur des échantillons de ce minerai, aux dimensions différentes, ont mis en évidence la possibilité d'appliquer une préconcentration du minerai par la méthode de séparation en milieu dense.

Les essais effectués ont prouvé que la suspension la plus adéquate serait obtenue en prenant pour matériel d'alourdissement le concentré de galène-Capnic, à granulométrie : 79% $<$ 40 μ.

Les essais de séparation dans une suspension de galène, au poids spécifique de 2,8 g/cm^3, effectués avec la classe $>$ 3 mm du minerai concassé à 22 mm et respectivement à 17 mm (suivant les indications des analyses densimétriques), ont prouvé que cette méthode permettrait d'éliminer du circuit une quantité de stérile représentant de 33 à 36% du minerai brut, les pertes de métal étant d'environ 3% pour le Pb et d'environ 5% pour le Zn.

Pour obtenir une image aussi claire que possible des résultats finaux qu'il est possible d'obtenir en conjugant la méthode de séparation en milieu dense avec la flotation, on a également exécuté quelques essais de flottation avec un matériel constitué d'un mélange, dans les proportions correspondantes, du produit, à poids spécifique $>2{,}8$ g/cm^3, obtenu par séparation densimétrique de la classe 17 à 3 mm, avec le produit <3 mm du minerai concassé à 17 mm. Ces essais, exécutés dans des conditions de travail aussi rapprochées que possible de celles de l'usine, ont mis en évidence le fait que les résultats finaux, obtenus par la méthode combinée, sont sensiblement proches de ceux que l'on obtient actuellement par la flottation différentielle totale du minerai brut. De plus, l'application de la méthode combinée offre toute une série d'avantages dont le plus important résulte de ce que cette méthode ne soumet aux opérations de broyage et de flottation qu'environ 64% du minerai brut, ce qui représente finalement une réduction sensible du prix de revient de la préparation.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Viscosimètre à agitateur, à capillaire vertical.

Fig. 2. — *A*. Variation de la consistance des suspensions, fonction de leur poids spécifique. *B*. Variation des vitesses moyennes de dépôt des suspensions, fonction de leur poids spécifique.

Fig. 3. — Variation de certains indices technologiques de la préparation, fonction du poids spécifique de séparation de la classe 28 à 3 mm.

Fig. 4. — Variation de certains indices technologiques de la préparation, fonction du poids spécifiques de séparation de la classe 22 à 3 mm.

Fig. 5. — Variation de certains indices technologiques de la préparation, fonction du poids spécifique de séparation de la classe 17 à 3 mm.

Fig. 6. — Séparation de la classe 22 à 3 mm en suspension à galène avec $\gamma = 2{,}8$ g/cm^3.

Fig. 7. — Séparation de la classe 17 à 3 mm en suspension à galène avec $\gamma = 2{,}8$ g/cm^3.

Fig. 8. — *a*) Flottation différentielle totale du minerai brut. Schéma quantitatif et qualitatif. *b*) Méthode de préparation combinée. Séparation en milieu dense + flottation. Schéma quantitatif et qualitatif.

BIBLIOGRAFIE

1. ERICKSON S. E., *How to simplify testing for sink-float separation*. Eng and Mining Journal, *6*, (1951).
2. EVESON G. F., *Properties of suspensions used in coal cleaning processes*. Journal of the institute of fuel, **XXVI**, *152*, (1953).
3. GAUDIN A. M., *Principles of Mineral Dressing*. Mc. Graw Hill (Book Comp. Inc., New York-Londra (1939).
4. GRÜNDER W., *Erzaufbereitungsanlagen in Westdeutschland*, Berlin (1956).
5. KIRCHBERG H., *Aufbereitung Bergbaulicher Rohstoffe*. Wilhelm Gronau Verlag, Jena, **I** (1953).
6. MARGOLIN I.Z., *Обогащения руд в тяжелых суспензиях*. *Металлургиздат, Москови*, 1946.
7. RICE H. R., *Heavy media separation*. Canadian Mining Journal (1950).
8. TAGGART A. F., *Handbook of mineral dressing*. John Wiley and Sons, Inc., New York (1948).
9. * * * *Extraction et préparation des minerais pauvres en Europe*. Publié par l'O.E.C.E., Paris (1955).
10. * * * *Préparation des minerais non ferreux aux Etats-Unis*. Publié par l'O.E.C.E., Paris (1953).

DETERMINĂRI ALE PROPRIETĂŢILOR ACOPERIRILOR DE NICHEL PE TABLĂ DE OŢEL

DE

I. CORNEA şi A. KATHREIN

În laboratorul de „coroziunea metalelor" din Institutul nostru s-au făcut studii asupra proprietăţilor straturilor metalice placate pe oţel. În vederea acestor studii au fost puse la punct metodele de cercetare a proprietăţilor acestor acoperiri.

Încercările au fost efectuate asupra unor table de oţel placate cu nichel folosite, pentru a se ajunge la rezultate mai concludente, atît sub formă de benzi cît şi de rondele stanţate.

Pentru stabilirea grosimii, aspectului şi uniformităţii acoperirii s-au folosit măsurătorile microscopice [1].

În figura 1 se poate observa un strat de nichel de 0,08 mm, uniform ca dimensiune, legat intim de oţel, fără a prezenta aspectul unei difuzii.

Pentru determinarea aderenţei stratului placat la metalul de bază, s-au făcut diferite încercări de natură mecanică prin care s-a căutat desprinderea acestuia de tabla de oţel [2].

Astfel, s-a supus materialul unei ambutisări adînci, în urma căreia s-a constatat că stratul şi-a păstrat continuitatea (fig. 2).

De asemenea, benzi de tablă de lăţimi diferite (23 mm şi 11 mm) au fost răsucite în jurul unei vergele cu diametrul de 10 mm. În urma acestor încercări s-a observat că suprafaţa stratului şi-a menţinut toate proprietăţile anterioare (fig. 3).

Tot pentru stabilirea proprietăţilor stratului s-au mai făcut încercări de desprindere cu dalta care au arătat din nou buna aderenţă a acestuia la metalul de bază.

Rezistenţa generală la atacul chimic a tablei placate a fost verificată printr-o încercare rapidă de coroziune într-o soluţie de NaCl 20% în apă.

Rezistenţa la coroziune a tablei placate cu nichel, în mediile în care acest metal este deobicei stabil, depinde exclusiv de compactitatea şi lipsa de pori a stratului. Determinarea porozităţii s-a făcut prin următoarea metodă [3]:

Agentul coroziv, clorura de sodiu, amestecat cu o soluţie de fericianură de potasiu şi introdus într-o soluţie conţinînd un gel, este aplicat pe placa de încercare. Avînd şi un indicator, fenolftaleină, se pun în evidenţă punctele în care există pori în acoperire. Soluţia folosită a fost preparată în modul următor:

S-au dizolvat 10 g agar-agar într-un litru de apă caldă la care s-au adăugat 1 g de NaCl, 1 g $K_3Fe(CN)_6$ și cîteva picături de fenolftaleină.

În cazul încercării noastre s-a constatat că stratul de nichel conține un număr de aproximativ 2 pori/cm^2 ceea ce corespunde unei calități superioare a acoperirii.

BIBLIOGRAFIE

1. I. KOREKY, *Protecția pieselor metalice prin ameliorarea suprafețelor.* Editura tehnică, București, 289 (1952).
2. W. MACHU, *Metallische Überzüge.* A. F. G., Leipzig, 261 (1948).
3. UHLIG, *Corrosion handbook.* New York, 1033 (1948).

DEFECTE ALE OȚELULUI DE OSII PENTRU VEHICULE DE CALE FERATĂ

DE

B. ROTENSTEIN și N. DRĂGAN

Obiectul acestei note îl constituie prezentarea unor defecte constatate în unele osii pentru vehicule de cale ferată.

Probele extrase din aceste osii au fost trimise Centrului nostru pentru a se stabili natura și proveniența defectelor.

După cum se știe, la executarea osiilor pentru vehicule de cale ferată, la noi se utilizează oțelul OL 50, iar în alte țări, oțeluri similare sau de calitate superioară.

Oțelul trebuie să se caracterizeze printr-o combinație satisfăcătoare de proprietăți de rezistență și de plasticitate și să aibă o structură omogenă, fără incluziuni nemetalice și discontinuități în masa sa peste anumite limite. Pe de altă parte, dat fiind cantitatea mare de oțel necesar pentru aceste construcții și alte utilaje similare, prețul de cost al oțelului trebuie să fie cît mai redus posibil.

Numai controlul proprietăților mecanice nu este însă totdeauna suficient. Adeseori, masa osiei poate fi afectată de defecte, care, fără a influența totdeauna substanțial caracteristicile mecanice determinate prin încercări obișnuite, se reflectă într-o măsură considerabilă asupra durabilității fabricatelor, asupra proprietăților lor de exploatare.

Uneori aceste defecte apar la prelucrarea prin așchiere, ele fiind dispuse și în păturile superficiale ale osiei. Astfel, rebutarea osiilor care au constituit obiectul expertizei efectuate de noi a fost determinată de constatarea unor astfel de defecte, puse în evidență prin acest fel de prelucrare.

În marea lor majoritate, ele s-au prezentat ca goluri alungite după generatoarea semifabricatului, fiind dispuse uneori în grupuri, alteori izolat, însă cu dimensiuni apreciabile (fig. 1).

Analiza complexă macro- și microstructurală a oțelului a arătat că aceste goluri nu reprezintă singurul aspect al calității inferioare al oțelului, ci defectul constatat la așchiere constituie doar o latură a numeroaselor deficiențe ale materialului.

Faptul că discontinuitățile conțineau adeseori incluziuni nemetalice, care, evident, au împiedicat sudarea materialului la prelucrările ulterioare prin presiune la temperaturi înalte, este un indiciu prețios al genezei lor.

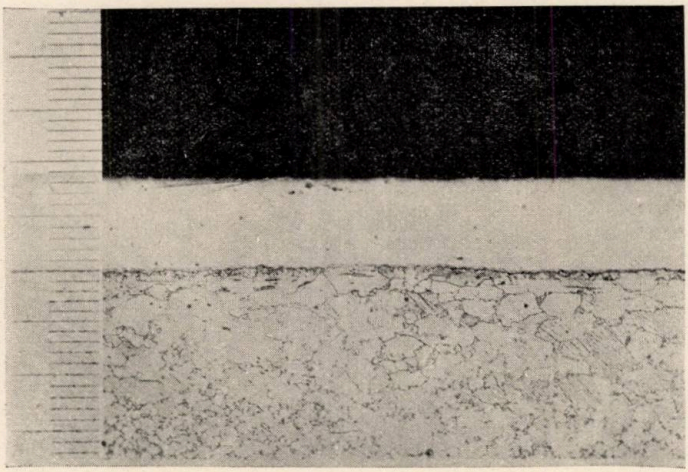


Fig. 1. — Micrografia unei secțiuni prin tablă placată cu nichel — × 100.

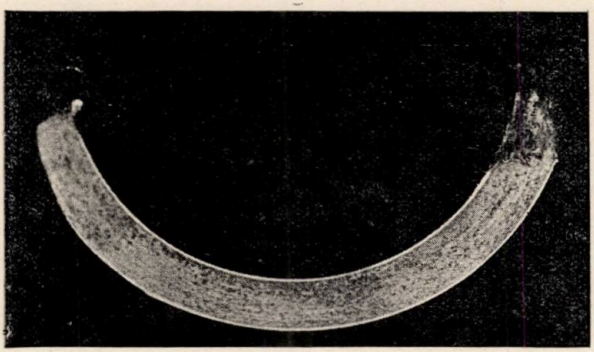


Fig. 2. — Secțiune prin tablă placată cu nichel și ambutisată — × 4.

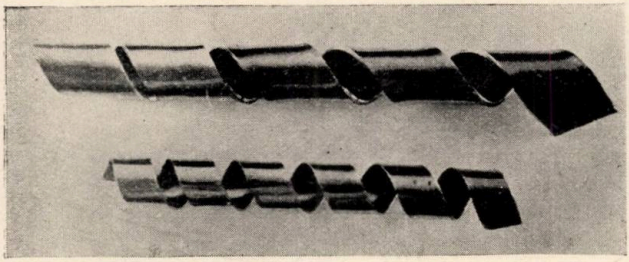


Fig. 3. — Tablă placată cu nichel răsucită în jurul unei vergele.

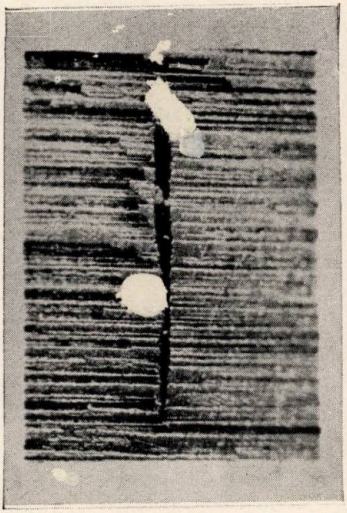


Fig. 1. — Ruptură pe suprafaţa unei osii. Şarja 2619. × 4.

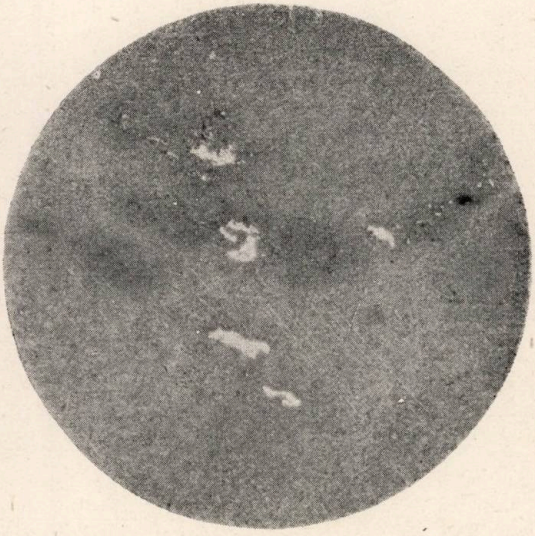


Fig. 2. — Macrografia unei porţiuni din secţiunea transversală a unei osii. Şarja 12 653. × 4.

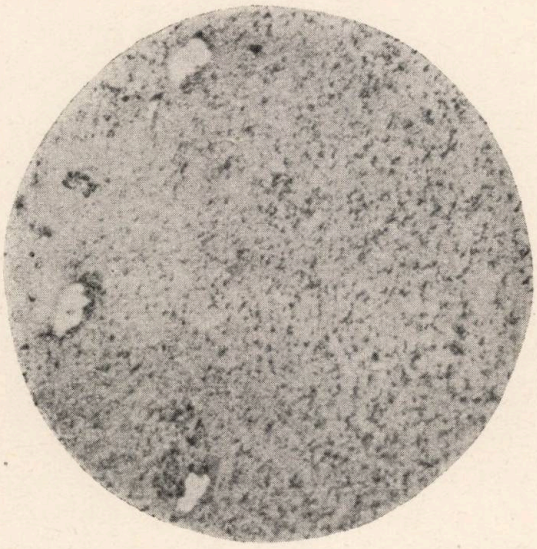


Fig. 3. — Macrografia unei porţiuni din secţiunea transversală a unei osii. Şarja 2619. × 4.

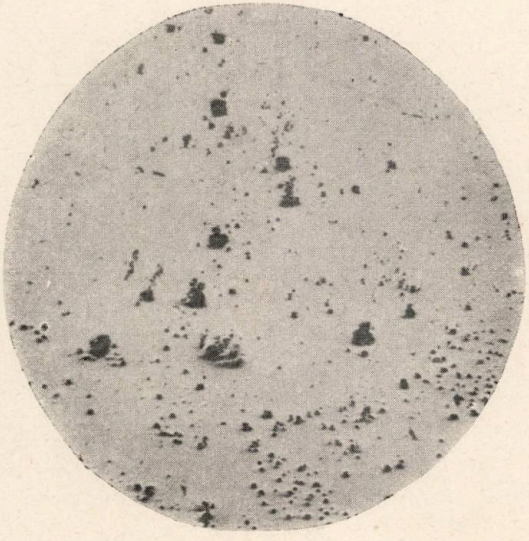


Fig. 4. — Micrografia unei porţiuni din secţiunea transversală a unei osii. Şarja 12 653. Neatacat. × 100.

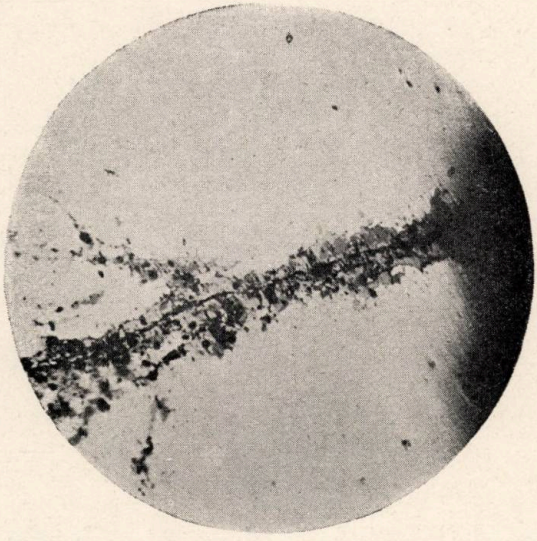


Fig. 5. — Micrografia unei porţiuni din secţiunea transversală a unei osii. Şarja 1754. Neatacat. × 100.

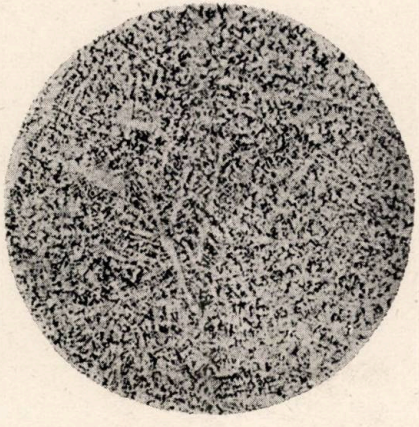


Fig. 6. — Macrografia unei porţiuni din secţiunea transversală a unei osii. Şarja 11 690. × 4.

Analiza macroscopică a arătat că incluziuni exogene de mărime apreciabilă sînt răspîndite în toată masa osiei (fig. 2).

O țelul afectat de aceste defecte prezintă adeseori pe suprafața atacată a eșantioanelor macroscopice și o porozitate foarte accentuată, indicînd condițiile nesatisfăcătoare ale solidificării masei metalice (fig. 3).

Condițiile necorespunzătoare de elaborare și turnare se reflectă și la analiza microscopică. Pe suprafața neatacată a eșantioanelor, perpendiculară pe direcția laminării, s-au observat adesori incluziuni numeroase, echiaxiale, uneori cu dimensiuni apreciabile, diseminate pe întreaga secțiune (fig. 4). Uneori aceste incluziuni, datorită pozițiilor lor au constituit amorsa unor fisuri cu dimensiuni considerabile (fig. 5), generate la prelucrarea ulterioară prin presiune. Asemenea incluziuni echiaxiale, neplastice, s-au observat și pe secțiunea paralelă cu direcția laminării.

După prelucrarea prin presiune și tratamentul de normalizare, oțelul elaborat în aceste condiții posedă încă o structură dendritică grosolană, cu segregații intracristaline de fosfor (fig. 6).

Este evident că oțelul conținînd asemenea defecte nu poate fi utilizat ca material de construcție și mai ales pentru osii de vehicule de cale ferată.

În situația cînd proprietățile mecanice determinate în condiții de laborator ar fi satisfăcătoare, controlul semifabricatelor trebuie totuși efectuat astfel, ca piesele să prezinte suficientă siguranță în exploatare.

Introducerea controlului la defectoscopul ultrasonic, analiza atentă a macrostructurii și microstructurii unora din semifabricate, precum și controlul respectării tehnologiei de elaborare și turnare a lingourilor sînt operații absolut necesare, mai ales în cazul cînd din oțelul respectiv se execută piese importante, cum sînt osiile pentru vehicule de cale ferată.

Remarcăm totodată necesitatea de a se trece la un oțel de calitate superioară pentru executarea osiilor pentru vehicule de cale ferată.

CAUZELE RUPERII UNOR PALETE DE TURBINĂ

DE

A. KATHREIN

În urma repetatelor fisurări și ruperi premature ale paletelor de turbină cu gaz, întrebuințate în aviație, s-a solicitat concursul Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. de a anliza cauzele deteriorării acestor piese.

Datorită faptului că paletele lucrează în condiții dificile (temperaturi de circa 800°C la turații de 12 500 rot/min), materialul folosit este în general un aliaj de nichel-crom-titan din clasa nimonicului, ce se caracterizează prin rezistența mare la coroziune și fluaj.

Analiza chimică a paletelor prezentate a dovedit că și în cazul de față avem de-a face cu un aliaj de acest tip și anume:

Ni 74,42%	Cr 19,35%	Ti 2,70%	Co 0,55%
	Si 0,33%	Fe 0,75%	C 0,47%.

Deoarece compoziția chimică corespunde indicațiilor din literatura de specialitate, cauzele care duc la fisurarea și ruperea prematură a materialului nu se pot datora decît fie unor defecțiuni structurale, fie unor condiții defectuoase de funcționare.

În urma studiului metalografic efectuat asupra paletelor fisurate, a celor nefisurate și asupra unei palete noi, neutilizate, am putut ajunge la concluzia că fisurarea materialului nu s-ar datora unor defecte structurale.

Paletele examinate metalografic, fără atac, prezintă compuși definiți cu formă geometrică regulată (fig. 1) de culoare roz — probabil carburi de titan și compuși de tipul Ni_3 (Ti, Al) — a căror distribuție este destul de omogenă în masa de bază.

În urma atacului cu apă regală în glicerină se observă o structură alcătuită din cristale maclate de soluție solidă (fig. 2), a căror mărime este de ordinul 2—3. Faptul că avem de-a face cu cristale relativ mari duce și la o mărire a rezistenței la fluaj.

Aspectul structural al materialului este același la paletele ce au funcționat fără să se fisureze, la paletele fisurate (chiar în zona imediat vecină fisurii) precum și la paletele noi neutilizate.

De aci rezultă că din punct de vedere al analizei metalografice, paletele prezintă o structură normală și deci ruperea nu s-ar putea datora decît numai unor condiții defectuoase de funcționare. În urma acestui fapt se ivesc trei ipoteze ce ar putea explica fenomenul ce a determinat fisurarea paletelor :

1. Ruperea la oboseală.
2. Ruperea la fluaj.
3. Ruperea combinată la oboseală și fluaj.

Examinarea fisurilor precum și a aspectului rupturii paletei pledează în favoarea ultimei ipoteze.

În general, fisurile la oboseală sînt favorizate de schimbări în unghiurile ascuțite ale formei și iau naștere de preferință acolo unde este o schimbare de secțiune. În cazul de față, piciorul de fixare al paletei avînd forma de brad, iar canalele respective de fixare ale paletei cu un profil foarte ascuțit (unghi mai mic de 45°) prezintă o predispoziție inițială la fisurare.

În fapt se constată că la toate paletele deteriorate fisurile îndreptate în același sens au originea în același loc și anume la fundul ultimului canal (fig. 3).

Această observație confirmă ipoteza emisă și anume că nu este cazul unui defect de structură.

După cum se știe, materialul supus concomitent la oboseală și fluaj prezintă o curgere fără alunecare — lucru confirmat și în cazul de față, căci analiza microscopică a materialului în imediata vecinătate a rupturii nu prezintă striațiunile caracteristice alunecării (fig. 4), iar fisurarea se face întîi la suprafața piesei și apoi se propagă spre interior. Acest gen de fisuri sînt de obicei intercristaline și multiple, lucru observat și în cazul fisurilor existente la paletele studiate (fig. 4 și 5).

Examinarea macroscopică a rupturii pune în evidență caracterul destul de pronunțat de rupere la oboseală și aspectul fibros al zonei de rupere lentă ce se datorește probabil curgerii materialului (fig. 6). Fenomenul este de altfel lămurit cu ajutorul unor studii röntgenografice anterioare care au arătat că la materialele policristaline, cristalele tind să ia o orientare anumită, în funcție de efortul aplicat la temperatură ridicată, ceea ce duce la aspectul fibros al rupturii.

Prin cercetarea röntgenodefectoscopică a paletelor, care după 330 de ore de funcționare nu prezentau încă fisuri vizibile la suprafață, nu s-au constatat nici fisuri interne. Acest fapt confirmă ipoteza că fisurarea paletelor studiate este o fisurare la oboseală la temperatură ridicată (cînd rezistența la fluaj este mică), caracterizată prin dezvoltarea fisurii de la suprafața piesei spre interior.

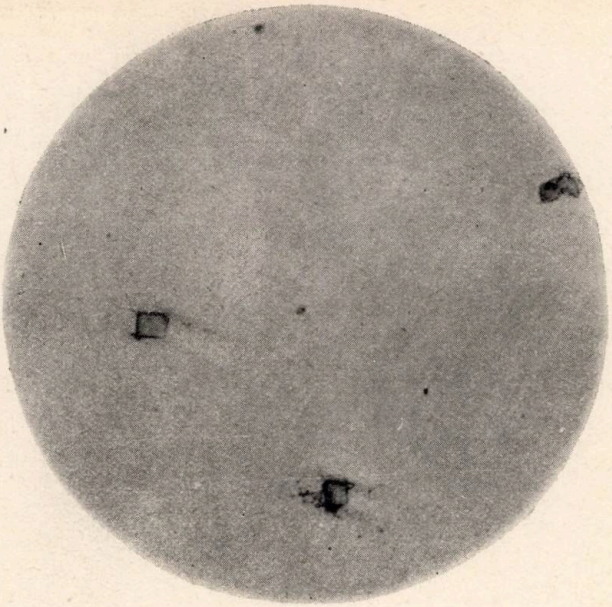


Fig. 1. — Micrografia unui eşantion din paletă de turbină — neatacat — × 800.

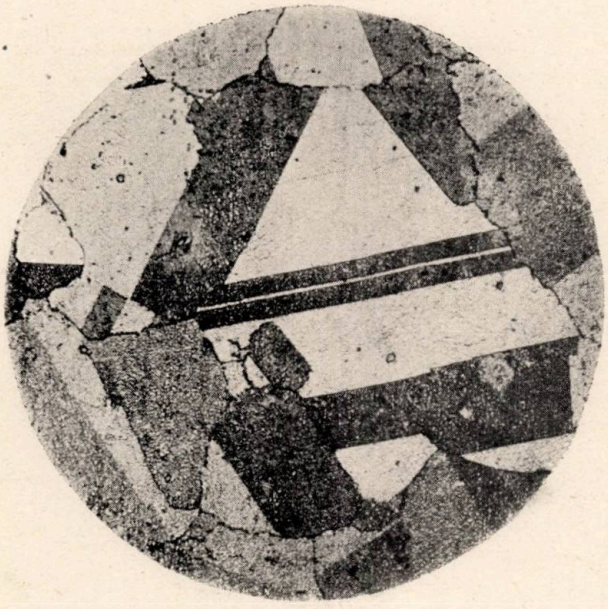


Fig. 2. — Micrografia unui eşantion din paletă de turbină — atac apă regală în glicerină — × 200.

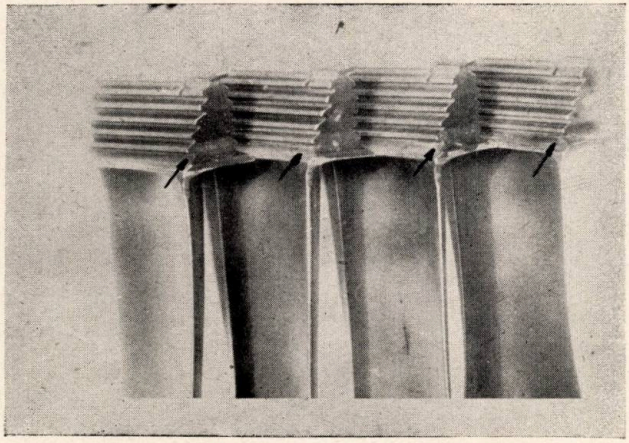


Fig. 3. — Palete de turbină fisurate — × 1 : 3.

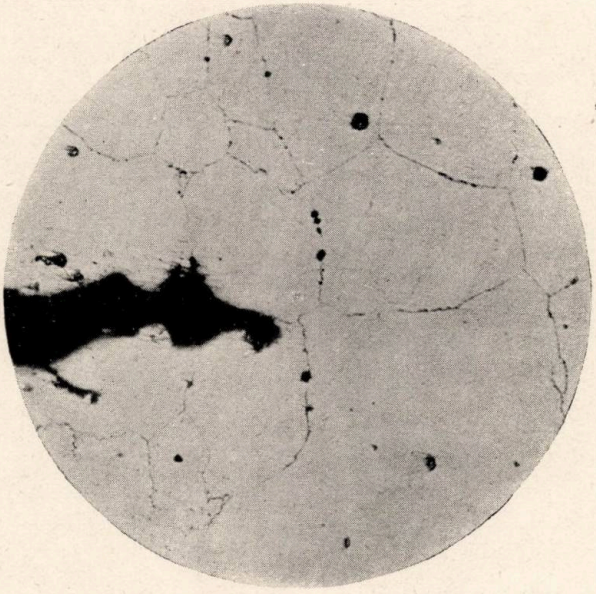


Fig. 4. — Micrografia unui eşantion din paletă de turbină fisurată — atac apă regală în glicerină — × 150.

Fig. 5. — Micrografia unui eşantion din paletă de turbină fisurată — neatacat — × 150.

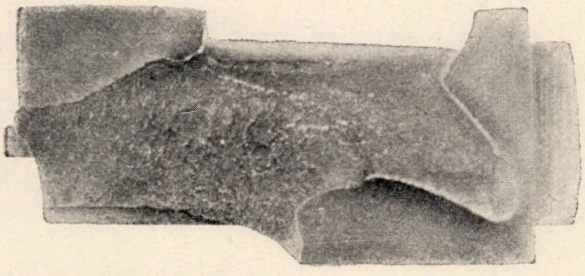


Fig. 6. — Macrografia rupturii unei palete de turbină deteriorată — × 1,5.

În concluzie, factorii care ar putea să ducă la o solicitare combinată de oboseală şi fluaj în cazul acestor palete, nu se pot datora decît unor vibraţii puternice, cauzate probabil de un mers neregulat al reacţiilor din motor pe de o parte, precum şi depăşirii temperaturii de 800°C care duce la scăderea accentuată a rezistenţei la fluaj şi deci la curgerea materialului pe de altă parte. Aceste două cauze îşi manifestă cu intensitate maximă efectul în acelaşi loc, unde, în timpul demarării, mai pot lua naştere şi unele tensiuni interne, datorită răcirii locale produsă de rotorul încă rece în raport cu paletele. Prin concentrarea acestor acţiuni şi efecte se explică fisurarea sau chiar ruperea paletelor.

PARTICIPAREA CENTRULUI DE CERCETĂRI METALURGICE LA SESIUNEA DE COMUNICĂRI A ACADEMIEI R.P.R. DIN 26 ȘI 27 SEPTEMBRIE 1957

În zilele de 26 și 27 septembrie 1957, în cadrul Sesiunii generale științifice a Academiei R.P.R. au avut loc ședințele de comunicări ale Centrului de cercetări metalurgice.

Lucrările celor trei ședințe au fost conduse de către un prezidiu, din care au făcut parte pe rînd, acad. Tr. Negrescu, prof. I. Huber Panu, membru corespondent al Academiei R.P.R., prof. Gh. Vanci, prof. O. Bolgiu, ing. S. Bercu, director adjunct științific al C.C.M., ing. J. Buzincu și ing. Al. Braniski.

Au fost prezentate 14 comunicări dintre care patru din domeniul siderurgiei, patru din domeniul metalurgiei fizice, două din domeniul preparării minereurilor, două din domeniul materialelor auxiliare, una din domeniul electrochimiei și una privind stabilirea existenței unor metale rare în anumite substanțe minerale și produse din R.P.R.

Comunicările din domeniul siderurgiei au avut ca subiect probleme cu caracter teoretic și aplicativ (*Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt. Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului* SiO_2 — CaO — BaO, *în stare lichidă, la 1500°C* de acad. Tr. Negrescu, care prin stabilirea unor relații fizico-chimice de echilibru ale desulfurării, constituie o contribuție originală deosebit de valoroasă în lămurirea unor probleme privind procesele metalurgice din furnalul înalt), probleme legate de studiul fontelor cenușii și cu grafit nodular (*Contribuții la studiul formării retasurilor în fonte* de ing. L. Sofroni, cuprinzînd o nouă ipoteză asupra fenomenelor de retasură în fontele cenușii și cu grafit nodular, precum și în oțeluri; *Fonte silicioase antiacide cu grafit nodular* de ing. Tr. Dumitrescu și colaboratori, studiindu-se influența tratamentului cu Mg asupra tehnologiei și proprietăților fontelor cu 9—23% Si), sau probleme privind valorificarea unor minereuri de fier sărace și silicioase (*Unele aspecte fizico-chimice ale procesului de reducere a unor minereuri de fier sărace și silicioase* de ing. M. Ispas).

În domeniul metalurgiei fizice au fost prezentate comunicări dintre care unele în legătură cu structura, proprietățile și condițiile de obținere a unor materiale metalice speciale (*Despre structura și proprietățile magnetice ale unor aliaje din sistemul* Fe—C—Al de ing. N. Geru și colaboratori și *Studii asupra cuzineților din fier poros cu proprietăți de rezistență la uzură îmbunătățite* de ing. Georgeta Dan și colaboratori), altele avînd ca subiect probleme de coroziune (*Studii asupra rezistenței la coroziune a oțelului 18—8, cu titan* de ing. I. Cornea și ing. St. Zămîrcă, în care se comunică o serie de date noi în legătură cu rezistența la coroziune a tablelor subțiri din oțel refractar 18—8 aliat cu titan, cu un grad mare de ecruisare), sau studii privind cinetica durificării structurale a unor aliaje (*Cinetica fenomenului de pre-precipitare într-un aliaj de tip duraluminiu* de ing. Marius Protopopescu).

Din domeniul preparării minereurilor, cele două comunicări au avut drept subiect, prima, o problemă cu caracter teoretic și experimental, privind îmbunătățirea metodelor de proiectare a unor utilaje de preparare (*Contribuții la stabilirea unei metode de calcul a capacității mașinilor de măcinare* de prof. I. Huber Panu, membru corespondent al Academiei R.P.R. și ing. Emil Popa), a doua, o prezentare a rezultatelor unor studii și cercetări privind aplicarea unui procedeu modern de preparare la minereul de Pb-Zn de la Rușchița, caracterizat printr-o reducere substanțială a prețului de cost al produselor obținute (*Îmbunătățirea indicilor tehnico-economici la instalația de flotație de la Ruschița prin introducerea preconcentrării gravimetrice* de prof. Gh. Vanci și colaboratori).

S-au prezentat de asemenea comunicări din diferite alte domenii de cercetare, printre care cel al materialelor auxiliare (*Structura și proprietățile bentonitelor în lumina analizelor termo-diferențiale* de prof. O. Bolgiu și ing. A. Dumitrescu, în care s-au examinat analizele termo-diferențiale ale unor bentonite, ajungîndu-se la imagini structurale noi ale celor patru varietăți de montmorillonită ce s-a stabilit a lua parte la alcătuirea bentonitelor; și *Cimenturi metalurgice de stronțiu și cimenturi metalurgice de bariu* de ing. Al. Braniski, referindu-se la proprietățile principale, domeniile de aplicare și posibilitățile de obținere a unor noi cimenturi metalurgice de stronțiu și de bariu). Una din comunicări, *Studii asupra prezenței germaniului în R.P.R.* de ing. J. Buzincu și colaboratori, a prezentat cercetările efectuate în vederea găsirii de surse de metale rare, arătîndu-se rezultatele cercetării prezenței germaniului în diferite substanțe minerale și într-o serie de subproduse și deșeuri industriale, din țara noastră, alta *Mecanismul cuantic de formare a pulberilor metalice prin electroliza la densități ridicate de curent* de ing. A. Călușaru și prof. I. Atanasiu, s-a referit la teoria formării pulberilor metalice.

La toate ședințele de comunicări a participat o numeroasă asistență formată din cercetători și ingineri din Institutele de cercetări ale Academiei R.P.R. și ale departamentelor, precum și ingineri și tehnicieni din ministere și din diferite uzine metalurgice și de prepararea minereurilor din țară.

Pe marginea fiecărei comunicări au avut loc discuții în cursul cărora s-au adus contribuții de natură teoretică și practică la problemele atinse în comunicări, dintre care unele au suscitat un interes deosebit.

C. Pandelescu

SIMPOZIONUL DE LA COMBINATUL METALURGIC REȘIȚA

Între 16 și 20 octombrie a.c. combinatul Metalurgic Reșița, prin comitetul său de Întreprindere și comitetul ASIT, a organizat în cadrul lunii prieteniei Romîno-Sovietice, „Ziua Tehnicianului", un simpozion, în cinstea celei de-a 40-a aniversări a Marii Revoluții Socialiste din Octombrie.

La acest Simpozion, C.M.R. a invitat Academia R.P.R. să participe prin delegați.

Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. a delegat pe : acad. prof. Traian Negrescu, prof. ing. Petre Dumitrașcu, ing. Traian Dumitrescu, candidat ing. Butu Rotenstein și ing. Alfred Kathrein.

Delegația a vizitat sectoarele metalurgice ale combinatului, interesîndu-se îndeaproape de realizările și preocupările metalurgiștilor din Reșița. În cursul acestor vizite, au avut loc consfătuiri și discuții asupra problemelor pe care sarcinile de plan le pun inginerilor și tehnicienilor din diferite secții.

Printre acestea menționăm :

— cauzele care duc la apariţia unor defecte în anumite piese tratate termic pentru utilaje petrolifere;

— diferite aspecte ale unor procese tehnologice;

— metode de îmbunătăţire a calităţii unor oţeluri de înaltă solicitare destinate motoarelor cu combustie internă;

— aliaje noi, de mari performanţe;

— posibilităţile de utilizare, în condiţii mai bune, ale unor maşini şi instalaţii.

Inginerii şi tehnicienii combinatului au manifestat o puternică dorinţă de a întări legătura cu oamenii de ştiinţă şi de a cunoaşte ultimele noutăţi din domeniile activităţii comune.

La conferinţa plenară de încheiere a Simpozionului au luat cuvîntul acad. prof. Traian Negrescu şi prof. ing. Petre Dumitrascu. În comunicarea prezentată *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal*, acad. prof. Tr. Negrescu a făcut o amplă expunere a rezultatelor cercetărilor sale în această problemă. Referindu-se la principiile fundamentale ale producerii fontei în furnale, acad. Tr. Negrescu a arătat căile ştiinţifice de conducere practică a fenomenelor ce au loc în furnal şi metodele ce trebuie folosite în acest scop. De asemenea, comunicarea a atins şi problemele *capacităţii oxidante a zgurilor de afinare* la elaborarea oţelurilor, cuprinzînd astfel domeniul larg al metalurgiei fontei şi oţelului.

Prof. ing. Petre Dumitrascu a făcut o expunere orientativă asupra procedeelor şi utilajelor metalurgice noi, în alternativă cu cele clasice, axate pe cocsul deficitar, arătînd că gazul metan indigen oferă posibilităţi importante.

Comunicările au fost ascultate cu viu interes.

Metalurgiştii din Reşiţa au făcut observaţia că, prin concluziile stabilite de acad. Tr. Negrescu în lucrările sale, se deschid noi perspective în domeniul conducerii ştiinţifice a proceselor metalurgiei fontei şi oţelului.

Participarea delegaţiei Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. la Simpozionul combinatului Metalurgic Reşiţa deschide calea unei colaborări rodnice între oamenii de ştiinţă şi specialiştii din producţie.

B. Rotenstein

A 4-a CONSFĂTUIRE ASUPRA BAZELOR FIZICO-CHIMICE ALE PRODUCŢIEI DE OŢEL. MOSCOVA, 1957

În nr. 9 din 1957 al revistei „Vestnik Akademii Nauk SSSR" a apărut sub semnătura cand. în ştiinţe tehnice B. V. Lincevski o interesantă dare de seamă informativă asupra celei de-a 4-a consfătuiri unionale în legătură cu *Bazele fizico-chimice ale producţiei de oţel* ţinută la Moscova între 1 şi 5 iulie 1957, sub auspiciile Institutului de Metalurgie „A. A. Baikov".

Vom reda mai jos unele dintre problemele mai importante dezbătute la consfătuire, extrase din articolul amintit şi care prezintă interes pentru cei ce se preocupă de teoria elaborării oţelului.

La lucrările conferinţei au luat parte aproape 200 de oameni de ştiinţă şi ingineri de vază din U.R.S.S., precum şi o serie de invitaţi străini.

Astfel, este de remarcat prezenţa profesorilor J. Chipman şi N. Grant din S.U.A., prof. Richardson (Anglia), prof. V. Olsen (R.F.G.), acad. Tr. Negrescu (R.P.R.), Ciu-Iui-Si (R.P. Chineză), Kvak Toi Hon (R.P.D. Coreeană) etc.

Dintre oamenii de ştiinţă sovietici au participat acad. I. P. Bardin, membru corespondent al Academiei de ştiinţe a U.R.S.S., A. M. Samarin, prof. S. T. Rostovţev, prof. P. V. Umrihin, prof. P. V. Geld etc.

Problemele dezbătute au fost foarte variate.

Astfel, într-un referat al lui A. M. Samarin și R. A. Karasev, s-a studiat problema influenței vidului asupra decarburării metalului.

Cu o deosebită atenție au fost ascultate referatele savanților străini: J. Chipman, *Activitatea oxigenului în fierul lichid și Difuzia* Ca *și* Si *în zgurile sistemului* $CaO-Al_2O_3-SiO_2$; N. Grant, *Echilibrul dintre fierul lichid și zgură în sistemul* $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ *și Viteza și mecanismul de reacție a transportului de sulf*; F. Richardson, *Activitățile în zgurile ternare de silicați*; Tr. Negrescu, *Termodinamica zgurilor metalurgice*; V. Olsen, *Desulfurarea fontei cu zguri de furnal.*

Problemei desulfurării fierului lichid i s-au consacrat mai multe referate și anume: 1) al lui V. T. Burțev și R. A. Karasev, în legătură cu cinetica desulfurării fontelor; 2) al lui I. Kașik și A. M. Samarin, care au cercetat evaporarea sulfului din fierul lichid; 3) al lui O. E. Esin și S. I. Popel, asupra desulfurării electrochimice a oțelului într-un cuptor cu inducție; 4) al lui Z. Bujek și A. M. Samarin, în legătură cu influența dezoxidării metalului asupra îndepărtării sulfului din oțel; 5) al lui I. A. Tkacenko, A. D. Kuțenko, I. I. Ladianov asupra desulfurării oțelului în cuptoarele Martin ale combinatului metalurgic din Magnitogorsk.

De asemenea în comunicarea lui A. I. Pastuhov și L. A. Schwartzman au fost tratate unele probleme importante legate de interacțiunea dintre zgură și metalul topit.

R. F.

DEZVOLTAREA ÎN U.R.S.S. A CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL COROZIUNII ȘI PROTECȚIEI METALELOR

Activitatea științifică pe acest tărîm, în U.R.S.S., este deosebit de vastă, fapt pe care l-am putut constata cu ocazia unei vizite de specializare făcută în anul 1957 în țara vecină.

În acest domeniu se fac cercetări la diferite institute ale Academiei de Științe din U.R.S.S. precum și ale departamentelor. La secția de coroziune a Institutului de chimie fizică din Moscova există laboratoare specializate conform diferitelor domenii de cercetare și anume pentru:

a) cercetări prin metode electrochimice,
b) studiul pasivității metalelor,
c) încercări la coroziune sub eforturi mecanice,
d) încercări la coroziunea atmosferică,
e) încercări la coroziunea în gaze la temperaturi ridicate,
f) problemele anodizării aluminiului.

Laboratoare sau secții de coroziune există și la alte institute cum ar fi cel de metalurgie „Baikov" al Academiei de Științe, cel departamental pentru aliajele fierului, sau cel de încercări, „TNIITMAS". Cercetările în domeniul coroziunii sînt foarte dezvoltate și în alte orașe decît Moscova. Așa de exemplu, la Bacu, în trei institute de cercetare sau proiectare din domeniul petrolifer se fac cercetări în privința coroziunii și protecției instalațiilor de extragere a țițeiului.

De remarcat sînt cele aproximativ 15 stațiuni de încercare a coroziunii atmosferice, răspîndite în întreaga Uniune Sovietică.

Toate laboratoarele de coroziune enunțate mai sus, precum și multe altele ce mai există în afara acestora, sînt deservite de un personal științific de o înaltă calificare, pregătit în diverse

institute de învățămînt superior, dar mai ales la Institutul Oțelului precum și la Institutul de metale neferoase, rare și aur din Moscova.

Școala de coroziune din U.R.S.S., ale cărei baze au fost puse de eminentul și regretatul savant G. V. Akimov, este astăzi cunoscută prin cercetările ei, în lumea întreagă. Valoroși oameni de știință, printre care Tomașov, Riabcenko, Rosenfeld, Paleolog, Klark, Scorceletti, Titov, Negreev, bine cunoscuți și în străinătate, contribuie într-o mare măsură la dezvoltarea teoriei coroziunii ca știință și la îmbunătățirea rezultatelor practice realizate în domeniul protecției metalelor.

I. Cornea

Физико-химические основы производства стали (Bazele fizico-chimice ale elaborări oţelului). **Издательство Академии Наук СССР**, Moscova, 1957, 800 pag.

Institutul metalurgic A. A. Baikov al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S., a tipărit un volum cu lucrările prezentate la a III-a conferinţă în legătură cu *Bazele fizico-chimice ale elaborării oţelului.*

Volumul a fost editat sub îngrijirea lui A. M. Samarin membru corespondent al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S. .

Conţine VI capitole, împărţite pe ramuri de specialitate. În cele ce urmează vom prezenta cîteva din lucrările mai reprezentative.

Astfel, capitolul I — *Metalurgia oţelului* — cuprinde printre altele lucrarea :

Despre cinetica desulfurării oţelului în procesul Martin bazic de P. V. Umrihin, în care autorul prezintă un studiu privind problema trecerii sulfului din metal în zgură. Acest fenomen este analizat de autor atît de pe poziţia teoriei moleculare a zgurilor (teorie veche), cît şi a teoriei ionice (teorie nouă). Cunoaşterea cineticii acestui fenomen prezintă un interes teoretic şi practic deosebit, cu atît mai mult cu cît experienţele se desfăşoară în condiţii de uzină.

În capitolul II — *Cercetări fizico-chimice* — se remarcă :

Cîteva particularităţi ale mecanismului şi cineticii reducerii oxizilor de fier de S. T. Rostovţev, în care autorul analizează rolul fundamental al reacţiei de difuzie a fierului în reţeaua cristalină a oxizilor săi.

În capitolul III — *Fizica metalelor* — se remarcă ;

Termodinamica carburilor în oţelul solid de N. S. Fastov şi B. Finkelştein. Lămurirea unor aspecte ale problemei de mai sus prezintă o importanţă deosebită pentru fizica metalelor. Autorii întreprind un studiu teoretic al stării de echilibru din sistemul ternar fier-carbon-M, în care M este elementul de aliere.

Din capitolul IV — *Proprietăţile fizico chimice ale zgurilor metalurgice* — menţionăm lucrarea :

Cercetarea proprietăţilor zgurii lichide prin metoda forţei electromotrice de O. A. Essin şi B. M. Lepinski.

Este cunoscut faptul că în ultimul deceniu au apărut tot mai multe lucrări privind natura zgurilor în fază lichidă. Cele mai multe au căutat să opună vechii teorii moleculare, noua teorie onică. În lucrarea de faţă, aceasta din urmă este confirmată încă o dată pe baza unor cercetări experimentale.

Din capitolul V — *Gaze şi incluziuni nemetalice* — remarcăm lucrarea :

Modul de micşorare a saturaţiei oţelului cu gaze, în care autorul ,V. I. Iavoiski, analizează cauzele şi căile de micşorare a absorbţiei gazelor în oţel. El ajunge la concluzia că în

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

şarjele rapide din cuptoarele Martin moderne, lucrînd în regim cald, se poate obţine un metal cu un conţinut redus de azot şi hidrogen.

Capitolul VI — *Cristalizarea şi structura lingoului de oţel* — cuprinde printre altele: *Procesele fizico-chimice de solidificare a oţelului* de B. B. Guliaev şi O. N. Magniţki, în care se studiază cu ajutorul analizei termice, procesele mai importante ce au loc la solidificarea oţelului. În urma studiilor făcute se ajunge la concluzia că mecanismul solidificării metalelor şi aliajelor este unul şi acelaşi.

În încheiere se prezintă *Hotărîrea Conferinţei* privind probleme mai imediate, legate de fabricarea oţelului şi aliajelor lui. În mod cu totul deosebit se subliniază lichidarea cît mai grabnică a rupturii existente dintre conţinutul teoretic al cercetărilor şi necesităţile industriei metalurgice.

M. Ispas

ELENA LĂBUŞCĂ, *Introducere în metalurgia pulberilor*. Ed. Acad. R. P. R., Bucureşti, 1957, 290 pag.

Lucrarea recenzată este împărţită în trei părţi: baze ştiinţifice (135 pag.), tehnologie (96 pag.) şi cele mai importante aplicaţii (56 pag.).

Se vede că autoarea a urmărit alcătuirea unei lucrări care, prin lămurirea fenomenelor care se întîlnesc în procesele metalurgiei pulberilor, să poată orienta pe cei interesaţi în acest domeniu relativ nou al ştiinţei metalelor.

Prezentarea bazelor ştiinţifice se face urmînd succesiunea operaţiilor de elaborare a corpurilor prin metalurgia pulberilor.

După un capitol introductiv, în care se defineşte obiectul metalurgiei pulberilor şi se arată foarte sumar condiţiile istorice care au determinat apariţia acestei tehnici şi aspecte economice în legătură cu domeniile de aplicaţie specifice, se studiază caracteristicile pulberilor metalice şi ale aglomeratelor libere de particule, precum şi fenomenele care au loc la prepararea unei pulberi metalice.

În ultimele două capitole ale părţii întîi se discută:

— teoria sinterizării,

— proprietăţile corpurilor metalice sinterizate.

Partea a doua a lucrării tratează sumar problemele practice ale preparării pulberilor metalice, a determinării caracteristicilor, a comprimării şi a sinterizării pulberilor metalice.

În partea a treia, după clasificarea — însoţită de numeroase exemplificări — a materialelor sinterizate utilizate de tehnica modernă, în materiale specifice metalurgiei pulberilor, care nu pot fi obţinute pe altă cale şi materiale în care metodele metalurgiei pulberilor concurează cu metodele metalurgiei clasice, se discută aplicaţiile considerate mai importante, şi anume:

— materiale de antifricţiune,

— materiale dure,

— materiale magnetice,

— diverse aliaje, ca de exemplu pentru contacte, aliaje grele, refractare etc.

Materialul prezentat este potrivit dezvoltat pentru a familiariza pe cititor cu teoriile existente într-un grad care să-i permită înţelegerea proceselor în sens larg, ca posibilităţi şi limitări.

Cele trei părţi sînt dezvoltate în mod armonios, constituind o lucrare de sinteză clară şi concisă a unui material bibliografic bogat şi judicios ales. Acest material este condensat într-o formă proprie, autoarea dînd dovadă de maturitate de gîndire căpătată atît prin documentare, cît şi printr-o experienţă personală de lucru în acest domeniu.

Înlănțuirea ideilor este logică și clară, partea teoretică, deși foarte sumar expusă, permite înțelegerea fenomenelor; tehnologia schițată poate introduce pe cititor în acest domeniu, iar exemplele și aplicațiile de metalurgia pulberilor sînt bine alese, ele fiind reprezentative și ilustrînd teoriile dezvoltate.

Stilul este clar, concis, curgător, termenii științifici fiind exact și judicios întrebuințați.

Lucrarea constituie o sinteză făcută la un nivel științific și tehnic ridicat; ea poate servi ca un îndreptar general studenților, inginerilor și cercetătorilor din domeniul metalurgiei; nu vor găsi aici desigur tot materialul care să permită continuarea unor studii de metalurgia pulberilor, dar vor putea găsi sugestii și idei asupra modului cum ar putea fi tratate diverse probleme de metalurgia pulberilor.

Totuși, dacă partea referitoare la caracteristicile pulberilor și fenomenele care au loc la presare este suficient de amplu dezvoltată, în ceea ce privește teoriile sinterizării, ar fi fost bine ca rezultatele prezentate să fie completate cu date asupra lucrărilor experimentale care le stau la bază.

În paragraful referitor la proprietățile corpurilor metalice sinterizate (p. 125) există un subparagraf (4 pag.) care tratează în general despre *Structura corpurilor metalice sinterizate*, fiind vorba atît de structura microscopică cît și de structura fină cristalină; acest domeniu ar fi trebuit dezvoltat mai mult și separat, arătîndu-se specificul structurilor acestor corpuri, rezultatele studiilor experimentale efectuate prin metodele generale ale metalurgiei fizice, precum și legătura specifică în cazul corpurilor obținute prin metalurgia pulberilor, între structuri și proprietăți.

În privința denumirii acestei tehnici, cunoscută din vechime dar de aplicabilitate industrială foarte recentă, prin care se pot obține anumite piese metalice plecînd de la pulberi, autoarea propune păstrarea denumirii de metalurgia pulberilor numai pentru procedeele de obținerea pulberilor și denumirea de metaloceramică pentru fabricarea pieselor din pulberi; această ultimă denumire, întrebuințată de puțini autori, mai ales în perioada de început de dezvoltare, arată că prin metode ale ceramicii se pot fabrica piese metalice. Însă mecanismul „consolidării" care are loc în ceramică este numai pînă la un punct asemănător cu cel al pulberilor metalice, iar corpurile care rezultă, cel puțin pînă astăzi, în generalitatea cazurilor, nu conțin fracțiuni ceramice; deci această separare de denumiri nu-și are rostul, putînd da loc la confuzii. Foarte puține publicații utilizează denumirea de metaloceramică, cuprinzînd însă ambele etape, atît de obținerea pulberilor cît și de prelucrare pînă la piese; cu același înțeles însă, în majoritatea publicațiilor se utilizează denumirea de metalurgia pulberilor. De altfel, autoarea intitulează lucrarea care cuprinde atît fabricarea pulberilor cît și a pieselor „Metalurgia pulberilor" deși în text utilizează de cele mai multe ori, dar nu totdeauna, termenul de metaloceramică, în sensul arătat mai sus.

Georgeta Pan

Symposium on Powder Metallurgy (Simpozion de metalurgia pulberilor). The Iron and Steel Institute, Londra, 1956, 390 pag.

Metalurgia pulberilor s-a dezvoltat într-un ritm accelerat; piesele din pulberi comprimate de frite metalice și nemetalice sînt din ce în ce mai solicitate de industriile mecanice, chimice și electrice.

Cercetările atît pur științifice cît și cu scop aplicativ au condus la o mai bună înțelegere a principiilor de bază, la prepararea, comprimarea și sinterizarea pulberilor, fapt ce a făcut necesar ca progresele realizate în ultimii ani în toată lumea să fie prezentate într-un simpozion, dezbătute și publicate.

Institutul englez de fontă și oțel, în asociație cu Institutul englez al metalelor, prezintă în acest volum textele integrale ale conferințelor selecționate la Simpozionul ținut la 1—2 decembrie 1954 la Londra, precum și discuțiile ce s-au purtat în ședință asupra subiectelor respective.

Subiectele au fost clasate în 4 grupe :

1) Fabricația, proprietățile și încercarea pulberilor (9 conf.).

2) Principiile și controlul comprimării și sinterizării (14 conf.).

3) Fabricația și proprietățile componenților de construcții inginerești (19 conf.).

4) Metalurgia pulberilor materialelor cu înalt punct de fuziune (12 conf.).

Conferințele prezentate străbat întregul domeniu al Metalurgiei pulberilor, cu precizări de date experimentale cu referiri sistematice la teoria de fundamentare, ilustrate cu 232 diagrame, 224 micrografii, 171 tablouri, 83 fotografii, 63 schițe și trimiteri la bibliografii de date recente.

Pulberile prezentate sînt atît metalice (Ta, Zr, Cu, Fe, Ti, Mg, Mo, Al, oțeluri cu Ni, inoxidabile 18—8, aliaje : Fe-Cu, Fe-Ni, Mo-Cu, Cu-Pb, Mg-Al-Zn-Mn-Zr, Tu-Ni-Cu, Co-Ni-Fe-Cr-Nb, Ti-Cr-Mo, Ti-C-Cr-Ni, Tu-C-Co, Ti-C-Ta-Ni-Cr-Mo-Nb-V) cît și siliciuri complexe, ceramo-metalice și ceramice (pe bază de MgO, CaO, BeO, TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, spineli).

Expunerile și discuțiile prezintă un interes deosebit, atît pentru lămurirea teoriei fenomenelor cît și pentru aplicații practice industriale.

De asemenea, sînt redate și metodele de cercetare adoptate atît în laboratoare cît și la uzinele specializate, precum și rezultatele și interpretările ce se impun în acest domeniu, la fiecare fază de realizare, din care menționăm următoarele :

Măcinarea pulberilor arată o limită de finețe, peste care dacă se trece intervine oxidarea cu efect negativ.

Relațiile între proprietățile pulberilor (suprafața specifică, densitatea aparentă, viteza de curgere și compresibilitate) și proprietățile comprimatelor (rezistența la tracțiune) sînt în dependență cu netezimea particulelor și cu gradul de severitate a metodei de cominuție (mărunțire) folosită.

Controlul pulberilor se concentrează asupra granulometriei automatizate prin foto-interferențe sau impulsuri, distribuția dimensională a particulelor avînd o influență dominantă asupra comportării comprimatelor, în cursul sinterizării.

Pe de altă parte și porii, prin caracteristicile lor de formă, de structură, contribuie la definirea calității pulberii, iar distribuția lor dimensională comandă permeabilitatea produsului.

De asemenea și cunoașterea conținutului de gaze (O, H, N) devine necesară pentru definirea calității materialului și destinației lui.

Presarea la cald a pulberilor metalice (Cu, Fe, Al, Th, Zr, As, Mg, Be) urmărite dilatometric indică o lege exponențială între tensiune și alungire.

Presarea la cald a pulberilor ceramice (berilia, toria, carbură de tungsten) poate asigura calități ameliorate, micșorînd porozitatea prin curgere plastică mai curînd decît prin difuzie.

Presarea continuă, prin laminare, a pulberilor metalice conferă produsului caracteristici uzuale ; cu pulbere electrolitică de Cu s-a obținut o rezistență la tracțiune de 18 kg/mm² și alungiri de 15% după o singură trecere ; după deformare la rece urmată de o recoacere s-a obținut 26 kg/mm², respectiv 32%.

În cursul sinterizării se produce o recristalizare în funcție atît de gradul de deformare la rece din operațiile de cominuție cît și din presarea în matriță ; în continuare apare și un fenomen de nucleație frînat de porozitate.

Mecanismul sinterizării poate fi accelerat în procesul industrial, utilizînd o atmosferă de acid fluorhidric.

Cinetica procesului de difuzie în cursul sinterizării poate fi stabilită prin modificările înregistrate ale forței termoelectromotrice.

Atmosfera cuptorului de sinterizare (reducătoare în condiții decarburante, reducătoare în condiții carburante, sau neutră) trebuie controlată.

Mecanismul infiltrării unui metal mai fuzibil (Cu-Ag) într-un schelet de metal refractar (Tu, Mo), pentru materiale de contact de mare sarcină, este studiat cu atenție la modificările structurale ce au loc în stadiul sinterizării în prezența fazei lichide, care poate produce disruperea scheletului.

Corelatarea porozității și permeabilității derivată din ecuația lui Poiseuille, prezintă, în special pentru elementele de filtru, o importanță comercială la compararea materialelor de filtru.

Producția industrială de piese obținute prin sinterizarea pulberilor a luat proporții importante: S.U.A. 43 000 t/an, Italia 700 t/an, Franța 600 t/an, Suedia 250 t/an, Germania federală 1100 t/an, Anglia 1450 t/an; ele sînt cerute de industriile de automobile, motociclete și biciclete, de arme automate, de motoare electrice, de mașini textile și diverse.

Producția este axată pe 3 procedee: presare unică pînă la 4724 kg/cm^2 cu sinterizare pînă la 1350 °C, dublă presare și sinterizare (la 4724 kg/cm^2 cu presinterizare la 800 °C și presare finală la 9450 kg/cm^2 cu sinterizare la 1200 °C) și infiltrație a comprimatului poros de fier cu aliaje de cupru (pentru palete de turbine).

Pulberea de tantal se fabrică pe scară industrială obținînd comprimate prin sinterizare dublă și deformare la rece (laminare, trefilare și perforare în tuburi) cu recoaceri în vid la 1 300 °C.

Zirconiul prezintă anumite sensibilități ce decurg din reactivitatea sa în pulbere (punct de aprindere 150 °C) fapt ce recomandă precauțiuni în manipulare și depozitare.

Pulberile magnetice studiate arată că magneții permanenți cei mai buni se obțin din fier pur în particule alungite orientate și presate la jumătatea densității metalului solid.

Nichelul (5%) ridică rezistența la tracțiune a fierului simplu la 38 kg/mm^2 și alungirea la 22% și a fierului cu 0,5% C la 58 kg/mm^2 cu 8% alungire.

Dintre amestecurile inoxidabile, 18—8 produce comprimatele cele mai dense și tari.

La comprimatele de fier și de fier-cupru, permeabilitatea la aer este o funcție exponențială de porozitate.

Un interes deosebit prezintă comprimatele de aliaje Fe-Ni de mică dilatație, și de aliaje Fe-Ni cu 4% Mo și Cu, cu înaltă permeabilitate magnetică (tip permaloi).

Comprimatele de cupru prezintă o rezistență la oboseală similară cu rezistența cuprului forjat.

Cuzineții din Cu-Pb sînt avantajos sinterizați în prezența fazei lichide a plumbului, în timp ce cuzineții fără „unsoare" se fac prin impregnarea comprimatului sinterizat poros, cu fluor (politetrafluoretilen) în soluție apoasă sub presiune.

Comprimatele de aluminiu și de aliajele sale sînt mai scumpe decît piesele obținute prin turnare - laminare, însă ele, cu un adaos de 15% carbură de titan, pot dobîndi un modul de elasticitate mărit cu 50%.

Comprimatele de Mg prin extruziuni la rece, prezintă rezistența la fluaj interesante.

Aliajele grele (Tu-Ni-Cu), aliajele refractare (Co-Ni-Fe-Cr) cu fluaj ridicat, aliaje de Ti și de TiC cu mare rezistență la uzură, fluaj și coroziune la 800 °C, materialele ceramo-metalice (TiC-Co, metal-oxizi) ca și ceramice (siliciuri ale metalelor din grupele 4, 5, 6 din tabloul periodic) sînt amplu cercetate și expuse, arătînd procedeul experimental și rezultatele obținute.

P. Dumitrașcu

А. Е. ГУРЕВИЧ, Е. С. РОКОТИАН, Методы исследования прокатных станов (Metode de cercetare a laminoarelor). **Металлургиздат**, Moscova, 1957, 494 pag.

Lucrarea de faţă a lui Rokotian şi Gurevici este o contribuţie importantă adusă la studiul experimental al procesului de laminare a metalelor. Autorii prezintă o serie întreagă de aparaturi de laborator care permit a ataca cu mai multă siguranţă o serie de probleme fundamentale din domeniul teoriei şi practicii laminării metalelor, putîndu-se verifica în condiţii de laborator sau de uzină unele probleme deosebit de controversate, cum ar fi de exemplu : distribuţia presiunilor specifice de-a lungul arcului de contact, calculul momentelor etc. Aproape toate aparaturile descrise se bazează pe măsurarea mărimilor şi caracteristicilor mecanice ce intervin în laminare, prin mărimi electrice.

În felul în care este concepută, cartea este o sintetizare a unei munci asidue dusă de cel puţin 10—15 ani de zile de către un grup de cercetători de la Institutul TNIITMAS din Moscova, în condiţii de laborator şi de uzină, pentru crearea de aparatură de control şi de măsură, adaptabilă la diferite tipuri de laminoare.

În partea I-a se expun principiile generale de lucru pentru măsurarea solicitărilor dinamice ale laminoarelor, însoţite de o analiză teoretică a principalelor mărimi ce se cer a fi studiate. Drept elemente principale ale aparatelor de măsură se recomandă traductori pentru aprecierea presiunilor şi momentelor de laminare, amplificatori, indicatori de tip special, dispozitive piezoelectrice şi electromagnetice etc.

In partea a II-a se descriu metodele de măsurare a unor mărimi mecanice (presiunea metalului laminat pe cilindri, momentele de laminare, tensiunile ce se dezvoltă în piesele laminorului în decursul lucrului, consumul de energie etc.).

Trebuie de remarcat numeroasele dispozitive enumerate în legătură cu metodele de determinare a presiunii (printre care descrierea (p. 259—263) unui aparat universal de măsurare a presiunii totale de laminare, introdus în practica uzinelor sovietice de Rokotian). În continuare sînt arătate diferite sisteme capacitive şi inductive, unele din ele avînd aplicaţii şi în măsurarea altor mărimi importante, cum ar fi de exemplu dinamometrul inductiv pentru studierea momentului necesar laminării.

Un interes deosebit îl prezintă capitolul X (p. 383—397), în care se arată posibilităţile de urmărire a funcţionării raţionale a laminoarelor cu ajutorul ciclogramelor înregistrate la oscilograf, care constituie probabil cel mai eficace mijloc găsit pînă în prezent pentru descoperirea timpilor morţi existenţi între treceri.

În partea a III-a se recomandă diferite metode pentru efectuarea determinării parametrilor unor linii de laminare în condiţii de uzină, cu exemplificări concrete de organizare a muncii în cazul unui bluming, al unui laminor pregătitor continuu şi în sfîrşit pentru un laminor quarto reversibil de tablă de aluminiu la cald.

Prezenta lucrare vine să umple un gol mare, resimţit de foarte multă vreme în literatura mondială consacrată studiului laminării metalelor. Materialele expuse sînt o contribuţie importantă la lărgirea bazei experimentale a teoriei moderne a laminării, care este încă destul de limitată, aceasta explicînd într-o mare măsură decalajul considerabil ce există între practica laminării şi teorie, care a rămas mult în urmă faţă de prima. Datele obţinute de autori, în toată activitatea lor, arată în mod convingător că aplicarea metodelor moderne de măsurare a mărimilor mecanice prin mărimi electrice, în cazul laminării metalelor, prezintă un interes excepţional de mare, aceasta permiţînd a se rezolva o serie întreagă de probleme-cheie nu numai în munca de cercetare ştiinţifică, dar şi în cea de proiectare şi de exploatare uzinală curentă.

R. Fischgold

GUNAR WALLQUIST, **Исследование энергосиловых параметров при горячей прокатке металла** (Cercetare asupra parametrilor energetici și de forță la laminarea la cald). **Машгиз,** Moscova, 1957, 111 pag.

Prezenta lucrare a cercetătorului suedez Gunar Wallquist apărută nu de mult în traducere, în limba rusă, la Moscova, reprezintă rezultatele unor studii duse de mai mulți ani la Institutul pentru prelucrarea oțelului de pe lîngă Institutul Regal de tehnologie din Stockholm. Autorul a reușit, într-un număr mic de pagini, să dea o serie de precizări asupra modului cum variază (în cazul laminării la cald) o serie de parametri importanți în funcție de temperatura de laminare, gradul de reducere pe o trecere și calitatea materialului supus prelucrării.

Parametrii cercetați sînt următorii : *a*, presiunea totală a metalului pe cilindri ; *b*, presiunea specifică a metalului pe cilindri ; *c*, consumul de energie în laminare ; *d*, coeficientul de înclinare a rezultantei forțelor elementare ce acționează pe arcul de contact dintre cilindri și metalul laminat ; *e*, coeficientul de lățire ; *f*, avansul.

Cercetările au fost făcute pe oțeluri însumînd 16 mărci foarte diferite, de la oțel carbon obișnuit pînă la oțeluri inoxidabile 18—8 și extra dure aliate cu wolfram. Se descrie pe scurt o interesantă instalație de laminare experimentală montată la institutul mai sus amintit.

Bogatele date culese au fost concretizate sub forma unor curbe care dau alura schimbărilor suferite de variabilele anterior enumerate.

O serie de date (în special cele în legătură cu determinarea presiunii specifice și a presiunii totale de laminare precum și a coeficientului de înclinare a rezultantei forțelor elementare de pe arcul de contact), reprezintă o completare utilă a datelor teoretice cuprinse în lucrările diferiților cercetători care s-au ocupat de aceste probleme în ultimii ani.

Lucrarea de față este utilă atît pentru cercetătorii științifici, cît și pentru proiectanți și studenți.

R. Fischgold

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POȘTALE
PRIN FACTORII POȘTALI ȘI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN ÎNTREPRINDERI ȘI INSTITUȚII

13

F 1319

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

F 1318

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL III
1958

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM
1848

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

2

ANUL III

1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

F
1319

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU — redactor responsabil ; ȘT. MANTEA ; GH. VANCI ; TR. DUMITRESCU ; S. BERCU ; I. CORNEA

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul III, nr. 2 1958

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

I. SOFRONI şi R. P. TODOROV, Contribuţii la studiul formării retasurilor în fonte 131

T. DULĂMIŢĂ, D. DRIMER şi E. FOKT, Cu privire la existenţa unei componente semiconductoare a proprietăţilor electrice, la unele aliaje rezistive de tipul soluţiilor solide 151

METALURGIE EXTRACTIVĂ

TRAIAN TR. NEGRESCU, Fundamentele de ordin structural şi termodinamic ale reacţiilor zgurilor metalurgice lichide 161

MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU, Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. III. Analiza termodiferenţială a transformărilor cîtorva minerale şi a unor roci argiloase 203

DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE 229

RECENZII 249

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome III, n° 2 1958

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

L. SOFRONI et R. P. TODOROV, Contribution à l'étude de la formation des retassures dans les fontes 131

T. DULĂMIŢĂ, D. DRIMER et E. FOKT, Sur l'existence d'une composante semi-conductrice des propriétés électriques, chez certains alliages résistifs du type des solutions solides 151

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

TRAIAN TR. NEGRESCU, Les fondements, d'ordre structural et thermodynamique, des réactions des laitiers métallurgiques liquides 161

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

OVIDIU BOLGIU et AURELIA DUMITRESCU, Contribution à l'étude thermique des minéraux des roches. III. Analyse thermique différentielle des transformations de quelques minéraux et de certaines roches argileuses 203

DISCUSSIONS ET PROBLÈMES NOUVEAUX DE MÉTALLURGIE 229

COMPTES RENDUS 249

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том III, № 2 1958

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Л. СОФРОНИ и Р. П. ТОДОРОВ, К вопросу об образовании усадочных раковин в чугунах 131

Т. ДУЛАМИЦЭ, Д. ДРИМЕР и Е. ФОКТ, О существовании полупроводниковой составляющей электрических свойств в некоторых сплавах типа твердых растворов, применяемых для электросопротивления 151

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ТРАЯН Т. НЕГРЕСКУ, Структурные и термодинамические основы реакций жидких металлургических шлаков 161

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ОВИДИУ БОЛДЖИУ и АУРЕЛИЯ ДУМИТРЕСКУ, К термическому изучению минералов горных пород. III. Термодифференциальный анализ превращений некоторых минералов и глинистых пород . 203

ДИСКУССИИ И НОВЫЕ ВОПРОСЫ В МЕТАЛЛУРГИИ . . . 229

РЕЦЕНЗИИ 249

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

CONTRIBUȚII LA STUDIUL FORMĂRII RETASURILOR ÎN FONTE

DE

L. SOFRONI și R. P. TODOROV

Studiul formării retasurilor în piesele turnate din oțel a constituit de multă vreme o preocupare de bază a turnătorilor practicieni și cercetători, în vederea obținerii unor piese sănătoase. Aceasta se explică prin faptul că oțelul, caracterizat printr-un volum mare de retasuri, prezintă o capacitate de turnare mică, în raport cu fontele, ceea ce pune probleme serioase tehnologilor turnători.

Fonta, turnîndu-se în bune condiții, n-a ridicat în general probleme grele de rezolvat din punctul de vedere al tehnologiei, de aceea, în majoritatea cazurilor lipsește cunoașterea exactă a legilor de formare a retasurilor în fonte.

În ultimul timp însă (mai ales în ultimul deceniu) se observă că capacitatea de turnare a fontei devine din ce în ce mai mică, mai nefavorabilă, datorită printre altele, și creșterii tendinței de formare a retasurilor. Este suficient să se compare din acest punct de vedere fontele cenușii obișnuite, cele modificate cu ferosiliciu și silico-calciu, fontele oțelite și în ultima vreme — fontele cu grafit nodular. Plecînd de la primele spre ultimile se observă o creștere vădită a volumului de retasuri (tabela 1).

Din acest motiv, în ultimul timp, mai ales o dată cu producerea industrială a pieselor turnate din fontă cu grafit nodular, problema formării retasurilor în fonte a fost reluată, dîndu-i-se tot atîta atenție, dacă nu mai mult, ca și oțelului.

În acest articol se tratează problema formării retasurilor în fonte, căutîndu-se a se explica următorul fenomen curios : în general fonta cu grafit nodular, la același grad de grafitizare, prezintă un volum de retasuri de aproximativ 3—4 ori mai mare decît fonta cenușie obișnuită și uneori mai mare decît al fontei albe și oțelului [1], [2].

1. *Cîteva consideraţii asupra formării retasurilor în aliajele fier-carbon-siliciu*

După cum se ştie, în orice aliaj, procesul de formare a retasurilor are loc în intervalul de solidificare. Retasurile se formează numai pentru că contracţia în interiorul piesei turnate (a fazei lichide şi a celei în curs de

Tabela 1

Fonta	Volumul de retasuri %	Observaţii
Fontă cenuşie (3,2 % C ; 2,63 % Si)	2,56	Temperatura de turnare a probei 1 270°C
Fontă modificată cu FeSi (2,9 % C ; 1,60 % Si)	3,64	1 % FeSi s-a introdus în oală. Temperatura de turnare 1 250°C
Fontă modificată cu SiCa (2,8 % C ; 1,25 % Si)	4,05	1,2 % SiCa introdus în oală. Temperatura de turnare 1 260°C
Fontă cu grafit nodular (3,27 % C ; 3,21 % Si)	6,75	Temperatura de turnare 1 250°C
Oţel carbon	6,27	Temperatura de turnare 1550°C

solidificare) este mai mare decît contracţia crustei piesei turnate pentru acelaşi interval de solidificare. În acest timp are loc o desprindere a volumului de lichid din interiorul piesei de crusta deja solidificată.

Din acest punct de vedere fontele cenuşii, de orice natură ar fi ele, prezintă o comportare net deosebită de celelalte aliaje fier-carbon-siliciu. În timp ce la acestea din urmă, ca la majoritatea celorlalte metale, volumul specific în intervalul de solidificare scade brusc, în salturi, fontele cenuşii prezintă o creştere a volumului specific în acest interval. De amintit că acest fenomen se observă la încă cîteva metale, puţine ca număr (de ex. bismut şi antimoniu) şi aliaje (aluminiu-antimoniu şi magneziu-staniu). Pentru aceste metale şi aliaje lipseşte încă o explicare definitivă a dilatării în timpul solidificării. În cazul fontelor, acest fenomen nu are nimic comun cu anomalia amintită a metalelor şi aliajelor de mai sus.

Atît la fonta albă, fără grafit, cît şi la fonta cenuşie, formarea masei metalice de bază în intervalul de solidificare, asemănătoare cu a oţelului, este însoţită de contracţie. O dată însă atinsă temperatura corespunzătoare transformării eutectice, cînd are loc separarea grafitului, datorită măririi volumului legată de aceasta, contracţia se reduce parţial, total sau se poate ivi chiar o creştere a volumului fontei.

Aşadar, grafitul care se separă în domeniul solidificării eutectice prezintă importanţa hotărîtoare în ceea ce priveşte volumul de retasuri din fonte ; cu cît cantitatea de grafit eutectic (C.G.E.) este mai mare cu atît contracţia volumetrică sau diferenţa volumului specific al fontei la începutul şi sfîrşitul procesului de solidificare va fi mai mică, ceea ce

duce la micșorarea sau anihilarea volumului de retasuri (fig. 1). Se vede din figură că pentru un C.G.E. egal cu 2,0%, volumul de retasuri practic este egal cu zero.

Dimpotrivă, carbonul dizolvat în austenită, care ulterior, la o răcire înceată se poate separa, precum și în mare parte grafitul primar nu mai au nici o influență importantă asupra formării retasurilor.

Așa se explică că fontele albe au un volum de retasuri mai mare decît fontele cenușii.

În ceea ce privește faptul că volumul de retasuri în fontele cu grafit nodular este mai mare, decît la fontele cenușii, există diferite păreri și ipoteze.

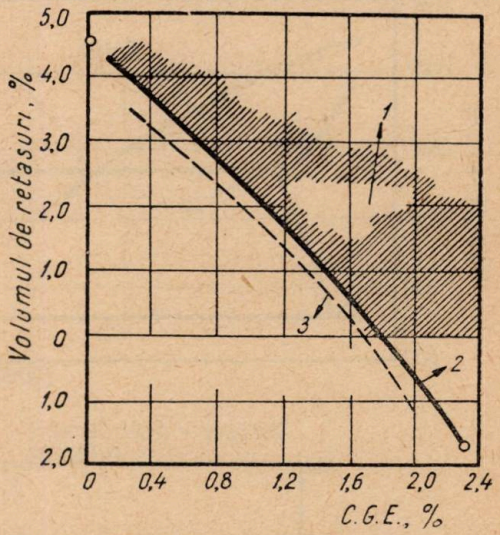


Fig. 1. — Variația volumului de retasuri în funcție de cantitatea de grafit eutectic (C.G.E.).
1 — valoarea retasurii obținute în practică; *2* — după calcul [13]; *3* — după calcul [3].

2. *Critica ipotezelor existente*

În prezent sînt trei ipoteze mai principale care încearcă să explice acest lucru.

A. Wittmoser [3], [4], consideră că volumul mare de retasuri din fontele cu grafit nodular se datorește faptului că nodulele de grafit cresc în stare solidă, alimentîndu-se din carbonul soluției suprasaturate, după schema din figura 2. Cu alte cuvinte, fonta cu grafit nodular s-ar solidifica ca și oțelul.

Ipoteza aceasta însă nu este reală, deoarece în condițiile normale de răcire a pieselor nici nu poate fi vorba de obținerea austenitei suprasaturate în așa măsură încît să fie posibilă formarea și creșterea grafitului nodular în centrele dendritelor de austenită, deoarece nici prin călire încă nu s-a obținut un astfel de grad de suprasaturare a austenitei.

Interesantă este ipoteza lui J. Hughes și J. H. Gittus [5], [6]. La explicarea procesului de grafitizare, ei țin cont și de schimbările volumetrice care au loc în timpul solidificării și răcirii fontelor cenușii și cu grafit nodular. Astfel, ei constată că în timpul transformării eutectice, atît fontele cenușii cît și cele cu grafit nodular au o dilatare deosebită, la ultimele dilatarea fiind cu mult mai mare (fig. 3).

Pentru a explica în același timp volumul mare de retasuri și dilatarea însemnată din timpul transformării eutectice a fontelor cu grafit nodular, cercetătorii menționați ajung la concluzia că solidificarea în fontele cu grafit nodular are loc în mod deosebit față de fontele cenușii.

Pe baza curbelor de răcire obținute și a călirii, ei afirmă că, în aceleași condiții, la fonta cu grafit nodular frontul transformării eutectice

înaintează mai încet decît la fonta cenuşie, adică pentru acelaşi interval de timp în fonta cu grafit nodular există o cantitate mai mare de fază lichidă, răspîndită pe întreaga secţiune. Aceasta se explică prin faptul că la fonta cu grafit nodular solidificarea eutectică, apariţia fazei solide,

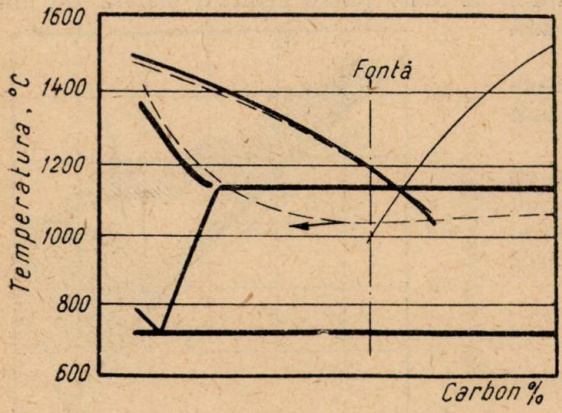


Fig. 2. — Deplasarea curbelor de echilibru pe diagrama fier-carbon în urma tratării fontei cu magneziu.

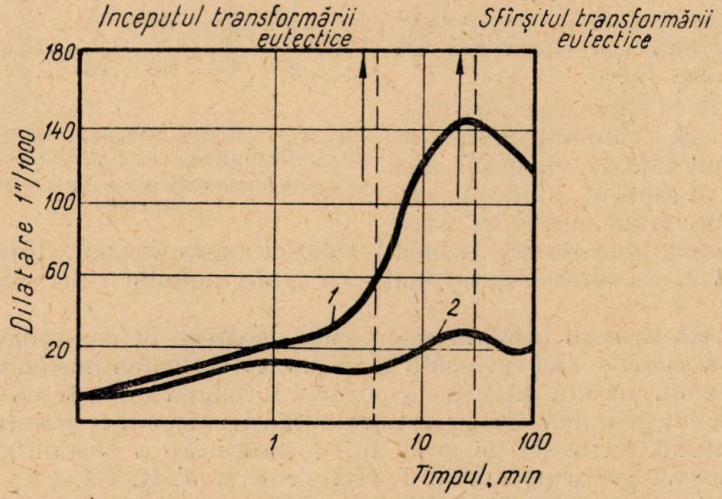


Fig. 3. — Dilatarea fontei în timpul transformării eutectice.

1 — fontă cu grafit nodular; *2* — fontă cenuşie.

mai precis a coloniilor eutectice, are loc simultan pe toată secţiunea probei (fig. 4*a*), pe care ne-am putea-o închipui ca un burete, reprezentînd scheletul solid, îmbibat cu apă, reprezentînd faza lichidă, care se găseşte răspîndită pe toată secţiunea. În aceste condiţii, prin difuzia carbonului din faza lichidă spre frontul de grafitizare (suprafaţa nodulelor), are loc o expansiune, dilatare, simultană pe toată secţiunea, a coloniilor eutectice, ceea ce duce la dilatarea generală exterioară a piesei şi numai foarte puţin la dilatarea interioară a acesteia, din cauza prezenţei scheletului solid

format din colonii învecinate și din neputința de împingere a fazei lichide printre coloniile eutectice.

La fonta cu grafit lamelar se observă un front continuu a transformării eutectice de la periferie spre interior (fig. 4*b*). Aci celulele crese

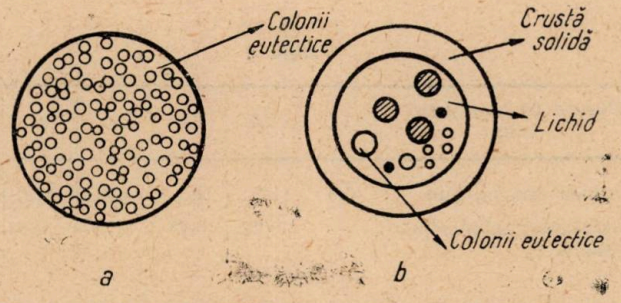


Fig. 4. — Schema de solidificare a fontelor : *a*) fontă cu grafit nodular ; *b*) fontă cenușie.

liber, fiind înconjurate de lichid, deplasîndu-l pe acesta din urmă în locurile goale deja formate prin solidificare.

Așadar, după J. Hughes și J. H. Gittus, dilatarea provocată de grafitizare în timpul transformării eutectice nu se transmite fazei lichide, care să fie deplasată și să ocupe locurile goale de retasuri, adică nu mai poate compensa contracția volumetrică de solidificare, deci, retasurile se formează întocmai ca și la oțel.

De menționat că și K. P. Bunin [7], [8] are o părere asemănătoare.

Această părere însă nu are o bază științifică. Pornind de la această teorie însemna că nu s-ar putea obține niciodată piese sănătoase turnate din fontă cu grafit nodular, o dată ce nu se poate asigura o solidificare dirijată. Conform acestei ipoteze nu s-ar putea forma retasuri concentrate ci numai microretasuri disperse, ceea ce, evident nu corespunde realității.

Afirmația [8] că transformarea eutectică la fonta cu grafit nodular decurge mult mai încet decît la fontele cenușii, din cauza particularităților mecanismului transformării eutectice (creșterea grafitului în inelele de austenită) este îndoielnică.

Se știe că procesul de solidificare ca și oricare alt proces de transformare fazică nu poate să aibă o viteză care să nu depindă de cedarea de căldură. Numai viteza de cedare a căldurii determină viteza transformării fazice (solidificarea). Faptul că acest proces are loc după sistemul grafitic (stabil) sau carbidic (instabil) — aceasta depinde de viteza de răcire, compoziția chimică și existența germenilor de cristalizare, însă procesul de solidificare are loc cu acea viteză cu care se cedează căldura și poate în acest sens să decurgă mai încet numai în cazul în care căldura latentă de cristalizare este mai mare la fonta cu grafit nodular decît la fonta cenușie, dar pentru astfel de afirmații încă nu există nici o bază.

Faptul că și la fonta cu grafit nodular frontul solidificării progresează continuu de la periferie spre centru (întocmai ca și la fonta cenușie

și oțel) este arătată și în experiențele noastre bazate pe metoda de scurgere a metalului lichid din probele parțial solidificate. În acest scop s-au turnat probe de 65 × 65 × 150 mm și la anumite momente crusta solidă s-a destupat, scurgîndu-se miezul încă lichid. Rezultatele sînt arătate în tabela 2*).

Tabela 2

Durata de menținere min	1,0	2,5	3,5	4,5	6	9
Grosimea crustei, mm	0,3	1,2	2,5	4,8	14,0	32,0
Dilatarea inițială corespunzătoare, %	—	0,22	0,48	0,70	0,84	contracții

După părerea noastră, afirmația că transformarea eutectică în fontele cu grafit nodular are loc mai încet se datorește interpretării unilaterale a curbelor de răcire, care, după cum s-a arătat [2], au un caracter deosebit (în special sfîrșitul transformării eutectice). În consecință, nu se poate vorbi de o solidificare simultană la fonta cu grafit nodular.

Contracția și dilatarea sînt determinate de transformările volumetrice din crusta probei (piesei), care atît la fonta cenușie, cît și la fonta cu grafit nodular, pentru temperaturi date are practic aceeași rezistență și coeficient de contracție.

Conform datelor lui A. B o c i v a r [12], contracția liniară, și deci și dilatarea, încep să aibă loc la conținuturi nu mai mari de 15% fază lichidă. În acest caz, dacă fonta ar solidifica concomitent, după schema din figura 4*b*, ar însemna ca dilatarea să nu mai aibă loc, dat fiind conținutul mare de fază lichidă ce se păstrează în toată secțiunea piesei, pînă la sfîrșitul transformării eutectice.

De fapt, conform calculelor elementare, indiferent dacă grafitul crește înconjurat sau nu de austenită, în contact sau nu cu lichidul, mărirea volumului în timpul procesului de grafitizare este practic același. Așadar, și volumul de retasuri conform acestei ipoteze ar trebui să fie egal la fontele cu grafit nodular și la fontele cenușii, ceea ce iarăși nu corespunde realității.

Din cele de mai sus rezultă că ipotezele amintite nu corespund faptelor reale, observate la producerea pieselor din fontă cu grafit nodular.

Anterior, s-a arătat [9], [10], [11], că volumul mare de retasuri și dilatarea importantă (mai ales după terminarea transformării eutectice) se datorește grafitizării în stare solidă, care, la fontele cu grafit nodular de compoziție obișnuită și în condițiile normale de răcire a pieselor în forme de nisip uscate sau crude capătă o dezvoltare cu mult mai mare, decît

*) Compoziția chimică a fontei a fost următoarea :
3,92% C, 3,95% Si, 0,63% Mn, 0,145% P, 0,009% S, 0,044% Mg

$$C + \frac{1}{3} Si + \frac{1}{2} P = 4{,}66.$$

la fontele cenușii. Așadar, cauza principală a formării volumului mare de retasuri în fontele cu grafit nodular o constituie gradul mic de grafitizare în timpul transformării eutectice, adică valoarea neînsemnată a C.G.E.

Această părere poate să explice mulțumitor existența concomitentă atît a volumului mare de retasuri, cît și a dilatării inițiale dezvoltate.

3. *Experiențele proprii*

Avînd în vedere necesitatea de a explica toate fenomenele legate de transformările volumetrice ale fontelor cenușii și cu grafit nodular, care

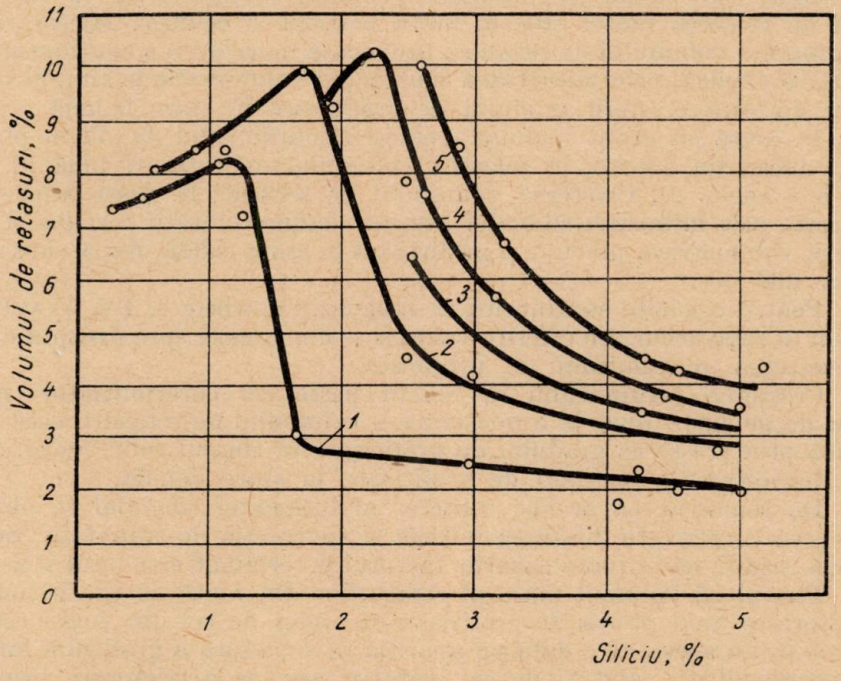


Fig. 5. — Influența siliciului și a magneziului asupra volumului de retasuri al fontelor.
1 — fonte cenușii (3,10—3,28% C); *2* — fonte cu 0,03% Mg (3,10—3,3% C); *3* — fonte cu 0,04% Mg (3,10—3,12% C); *4* — fonte cu 0,05% Mg (3,08—3,30% C); *5* — fonte cu 0,06% Mg (3,12—3,35% C).

au loc în decursul solidificării și răcirii pieselor, s-au executat o serie de experiențe, rezultatele cărora sînt următoarele:

O dată cu creșterea conținutului de magneziu volumul de retasuri crește pînă la o anumită limită, peste care începe să se micșoreze (fig. 5). Din analiza microstructurii rezultă că cel mai mare volum de retasuri corespunde unei structuri perlitice cu incluziuni de ledeburită.

Cu creșterea conținutului de siliciu maximul volumului de retasuri se deplasează spre conținuturi mai mari de magneziu.

Pentru conţinuturi de siliciu pînă la 1,2%, structura fontei cenuşii şi fontei cu grafit nodular nu se deosebesc practic (structura albă) şi nici volumul retasurilor nu diferă. Creşterea neînsemnată a volumului de retasuri se explică, probabil, prin influenţa siliciului asupra conductibilităţii termice şi contracţiei de solidificare a fontelor. Acelaşi lucru se observă şi la oţel unde o dată cu creşterea conţinutului de siliciu se măreşte volumul de retasuri.

O dată cu mărirea conţinutului de siliciu de la 1,2% la 1,70%, volumul retasurilor din fonta cenuşie scade brusc pînă la 3,34%, iar după aceasta scăderea este neînsemnată. Pentru 4,5%Si volumul retasurilor este de 2,2%. Analiza microstructurii arată că micşorarea bruscă a volumului de retasuri este legată de intervalul primului *conţinut critic* al siliciului, adică de trecerea fontei albe în fontă pestriţă şi cenuşie. Micşorarea în continuare a volumului de retasuri, provocată de creşterea conţinutului de siliciu, se explică, prin micşorarea contracţiei volumetrice în timpul solidificării datorită creşterii gradului de grafitizare în stare lichidă.

În fonta cu grafit nodular creşterea conţinutului de siliciu pînă la 1,7% duce, din contră, la mărirea volumului de retasuri pînă la 10% (fig. 5 — curba 2). Creşterea volumului de retasuri în acest interval se datoreşte atît influenţei siliciului asupra conductibilităţii termice şi contracţiei volumetrice, precum şi grafitizării în stare solidă, după cum se va vedea mai jos.

Pentru celelalte conţinuturi de magneziu (curbele 3, 4 şi 5) volumul maxim al retasurilor are diferite valori şi se deplasează spre dreapta o dată cu creşterea conţinutului de magneziu.

Creşterea conţinutului de siliciu peste cel corespunzător maximelor de pe curbe duce la o micşorare a volumului de retasuri, ceea ce se explică prin creşterea gradului de grafitizare în timpul solidificării, adică prin dezvoltarea procesului de grafitizare în stare lichidă.

De remarcat că acelaşi caracter al influenţei siliciului se observă şi în ceea ce priveşte dilatarea iniţială şi contracţia de suprafaţă (fig. 6). De aici rezultă că în toate cazurile factorul determinat este unul şi acelaşi.

Faptul că volumul mare al retasurilor din fontă cu grafit nodular se datoreşte unui proces de grafitizare deosebit de cel din fonta cenuşie rezultă şi din aceea că o dată cu apariţia în structură a grafitului lamelar sau interdendritic, alături de cel nodular, are loc o micşorare bruscă a volumului de retasuri. Aceasta se constată mai ales la menţinerea în cuptor la temperaturi înalte a fontei lichide tratate cu magneziu, cînd acesta din urmă se evaporă, iar forma grafitului trece de la cea nodulară la cea lamelară şi interdendritică (fig. 7). Menţinerea fontei cenuşii cu aceeaşi compoziţie chimică şi în aceleaşi condiţii de temperatură nu arată nici o variaţie însemnată a volumului de retasuri. În cazul fontei cu grafit nodular deşi compoziţia chimică după menţinere a rămas aproape aceeaşi, volumul retasurilor s-a micşorat brusc. Rezultă că mecanismul grafitizării în fonta cenuşie este deosebit de cel din fonta cu grafit nodular, în sensul că în primul caz grafitizarea are loc mai ales în timpul solidificării, după schema lichid→austenită+grafit, ceea ce determină şi un volum mic al retasurilor, în timp ce în al doilea caz are loc mai mult în stare solidă.

Rezultate analoge a obținut A. Wittmoser și H. A. Krall [3], care pe baza unui bogat material experimental arată că diferența dintre volumul retasurilor, care depinde numai de grafitizare, dă un indiciu prețios asupra procesului de grafitizare deosebit din aceste două fonte.

De asemenea, nu se poate afirma că volumul mare al retasurilor din fonta cu grafit nodular se datorește degazării acesteia din urmă în timpul tra-

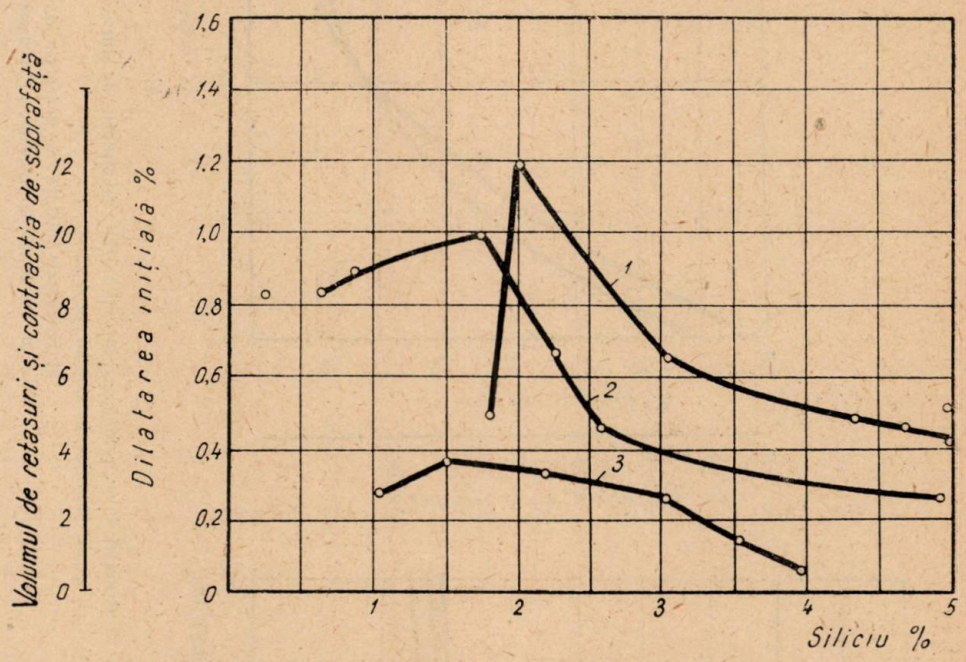


Fig. 6. — Influența siliciului asupra schimbărilor volumetrice ale fontei cu grafit nodular (0,03% Mg, 3,20—3,40% C).

1 — dilatarea inițială (probe 30×30×300 mm); *2* — volumul de retasuri (probe conuri); *3* — retasura de suprafață (probe 100×100 mm).

tării cu magneziu. Experiențele arată (tabela 3) că deși degazarea avea loc în aceeași măsură atît în timpul tratării fontei cu aluminiu cît și cu magneziu, volumul retasurilor este net mai mare numai în cazul fontei cu grafit nodular [3].

Particularitatea caracteristică a fontei cu grafit nodular o constituie existența contracției de suprafață a pieselor (supturi). Supturile însoțesc aproape totdeauna microretasura axială și se constată mai ales în părțile plate ale piesei turnate, în locurile de îmbinare a diferitelor secțiuni și în colțuri.

Cu cît volumul de retasuri în fontele cu grafit nodular este mai mare cu atît mai mari sînt și dimensiunile supturilor.

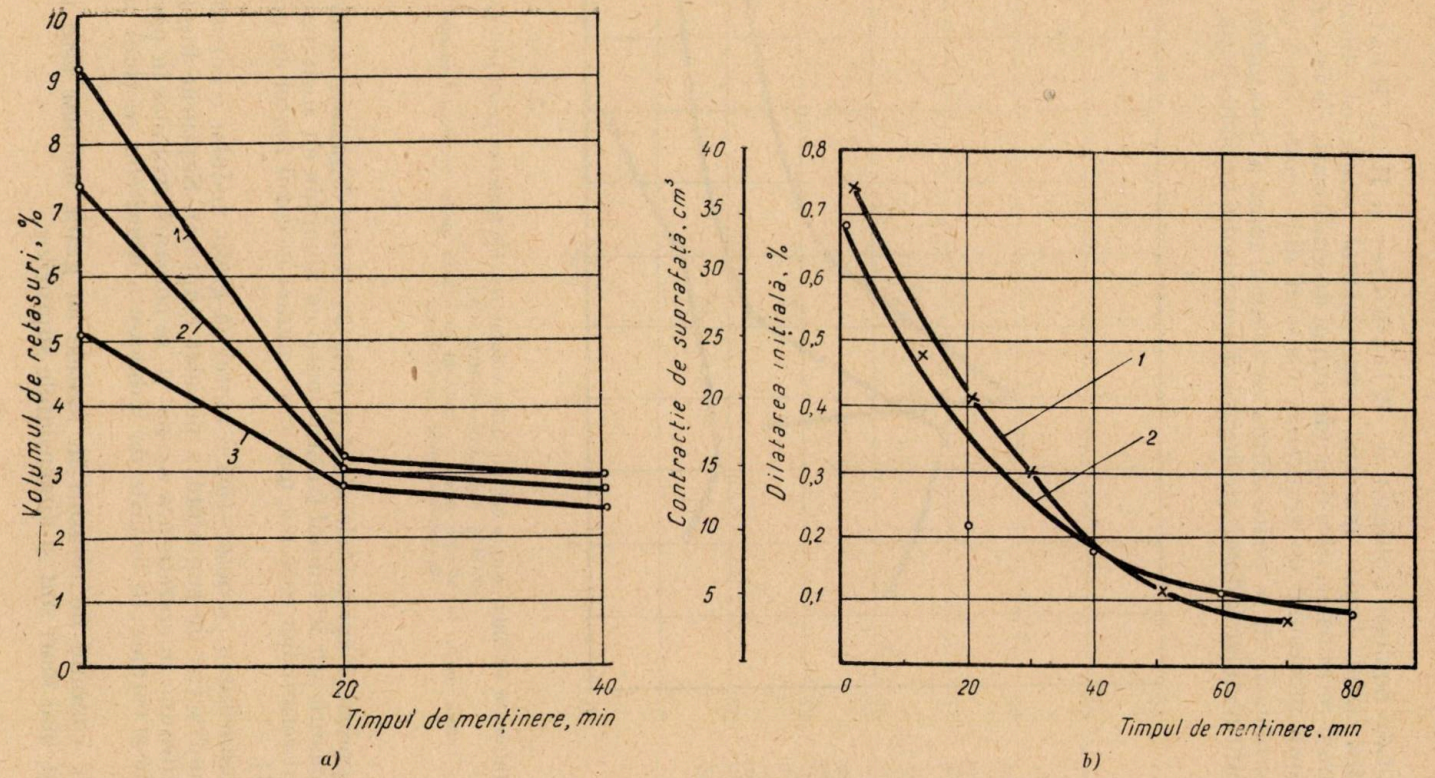


Fig. 7. — Variația volumului de retasuri, contracției de suprafață și dilatării inițiale în funcție de durata de menținere a fontei cu grafit nodular în cuptor la 1 350°C.

a) Volumul de retasuri.
1 – 1,9% Si; *2* – 2,8% Si; *3* – 3,47% Si

b) Dilatarea inițială și contracția de suprafață.
1 – contracția de suprafață; *2* – dilatarea inițială.

Tabloul nr. 3

Nr. șarjei	Compoziția chimică %							O_2 %	H_2 $ml H_2/100\,g$	Volumul de retasuri cm^3	Adaos %	Temperatura de turnare °C	Forma grafitului
	C	Si	Mn	P	S	Al	Mg						
319	3,73	2,33	0,46	0,030	0,023	—	—	0,0023	2,63	0,55	netratată	1350	lamelară
320	3,73	2,66	0,47	0,066	0,018	0,026	—	0,0026	2,37	0,6	0,025 Al	1350	,,
321	2,81	2,43	0,52	0,050	0,023	0,042	—	0,0013	2,33	1,1	0,075 Al	1350	,,
323	3,67	2,52	0,58	0,068	0,021	0,052	—	0,001	2,33	0,8	0,125 Al	1350	,,
325	3,74	2,61	0,48	0,068	0,025	—	0,006	0,001	2,43	0,5	0,025 Mg	1350	,,
326	3,57	2,78	0,48	0,054	0,015	—	0,015	0,001	2,05	4,7	0,075 Mg	1350	nodulară
327	3,44	2,52	0,53	0,052	0,013	—	0,021	0,001	2,57	5,2	0,125 Mg	1350	,,

O dată cu evaporarea magneziului și trecerea grafitului de la forma nodulară la cea lamelară, contracția de suprafață, ca și dilatarea inițială, se micșorează (fig. 7).

Determinarea presiunii în interiorul retasurii în timpul procesului de formare al acesteia a arătat că acolo se dezvoltă o depresiune. Determinarea s-a făcut cu ajutorul unui manometru cu mercur (fig. 8), care a fost pus în legătură cu retasurile printr-un tub de cauciuc terminat la capăt cu un capilar de cuarț de diametru 0,5—1,0 mm. Influența încălzirii aerului din sistem (manometru, tub de cauciuc și capilarul de cuarț) s-a determinat cu ajutorul unui al doilea manometru, care a fost unit de asemenea cu un capilar, însă nesudat la capăt. Pentru determinarea depresiunii s-au folosit probe de 65 × 65 × 150 mm. În același timp s-a determinat contracția, dilatarea inițială și s-a determinat volumul retasurilor. Rezultatele cîtorva experiențe sînt date în figura 9 *a* și *b* (curbele din această figură nu sînt duse pînă la temperaturile ambiante, deoarece în majoritatea cazurilor la sfîrșitul dilatării inițiale capilarele de cuarț au crăpat).

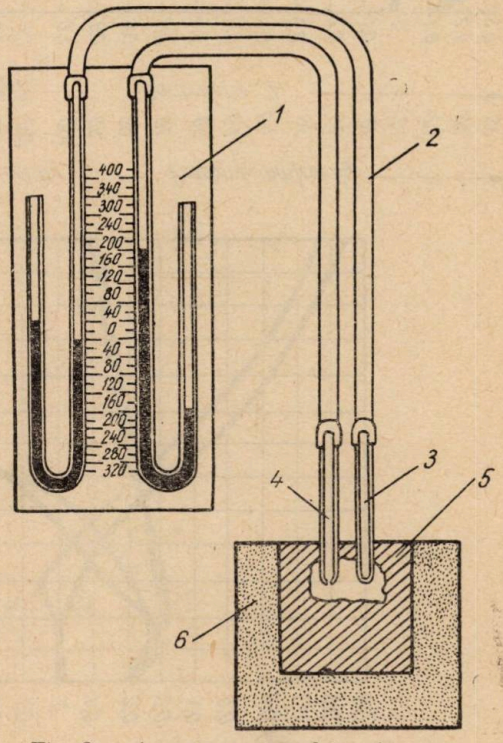


Fig. 8. — Aparat pentru determinarea depresiunii în retasuri.

1 — manometru; *2* — tuburi de cauciuc; *3* — capilar cu capătul sudat; *4* — capilar cu capătul deschis; *5* — probă; *6* — formă de nisip.

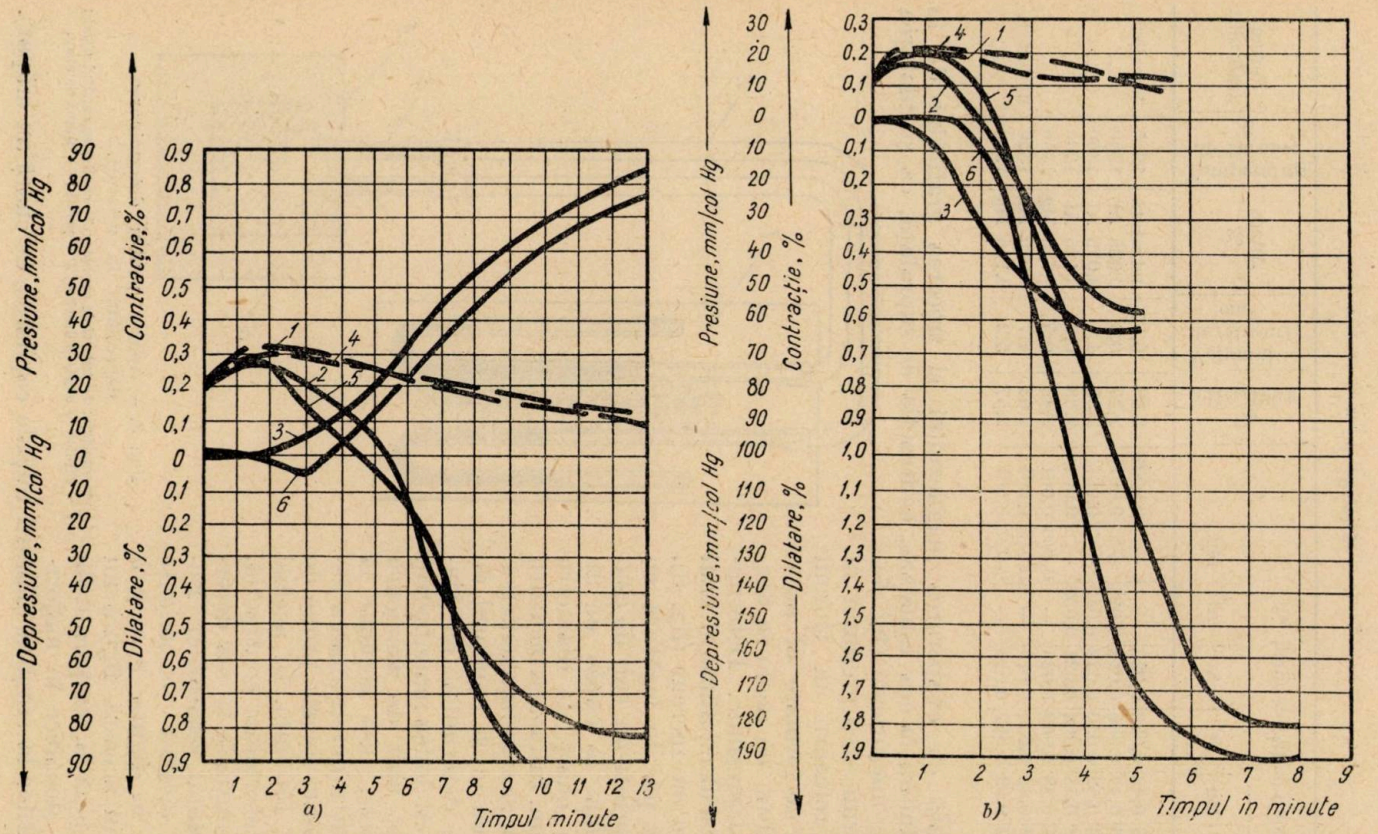


Fig. 9. — Variația depresiunii și contracției în timpul formării retasurilor.

a) *1,2,3* — fontă albă; *3,4,5* — fontă albă tratată cu magneziu;
b) *1,2,3* — fontă cu grafit nodular cu ruptura cenușie; *4,5,6* — fontă cu grafit nodular cu ruptura cenușie și cu un conținut de 0,38% P.
1 și *4* — presiunea aerului în capilarul sudat; *2* și *5* — depresiunea în retasură; *3* și *6* — dilatarea inițială și contracția.

Analiza curbelor arată că pînă ce la suprafața probelor nu se formează un schelet suficient de rezistent (crusta superficială), în ambele capilare se observă o oarecare mărire a presiunii, datorită încălzirii aerului din sistem. După formarea crustei începe și formarea retasurii și manometrul unit cu capilarul deschis începe să indice o depresiune. În același timp aparatul de contracție începe să fixeze schimbările volumetrice. În fontele albe (fig. 9 *a*) depresiunea este legată de contracție. În fontele cenușii (fig. 9 *b*) curbele de depresiune și ale dilatării inițiale merg paralel, prin aceasta în fonta care conține fosfor dilatarea inițială crește și în același timp se mărește și depresiunea. Rezultă deci că supturile sînt datorate depresiunii din retasuri.

De aici mai rezultă că cu cît dilatarea inițială este mai mare, cu atît crește și depresiunea din retasură, deci dilatarea inițială joacă un rol important în procesul de formare a retasurilor.

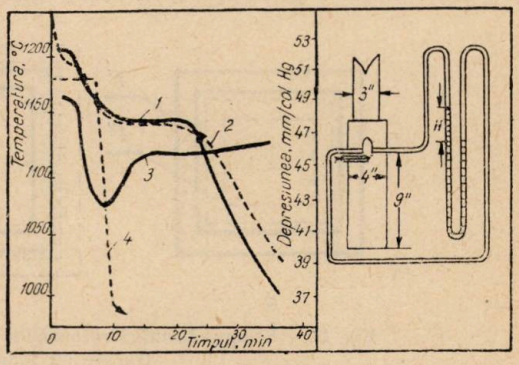


Fig. 10. — Variația depresiunii și curbelor de răcire în fonte.

1 și *2* — curbe de răcire ale fontei cenușii și cu grafit nodular; *3* și *4* — depresiunea în retasură la fonta cenușie și fonta cu grafit nodular.

Este important să se arate că în timp ce la fontele cu grafit nodular depresiunea crește mereu în tot timpul transformării eutectice, din contră la fontele cenușii de aceeași compoziție chimică depresiunea, după un timp oarecare, începe să crească. Aceasta are loc tot datorită procesului de grafitizare în stare lichidă care duce în același timp și la micșorarea volumului de retasuri (fig. 10). Aceasta confirmă o dată în plus că la fontele tratate cu magneziu grafitizarea în timpul transformării eutectice este frînată, avînd o valoare neînsemnată [9].

O dată ce procesul de formare a retasurilor din fontele cu grafit nodular este însoțit și de o dezvoltare a depresiunii în interiorul lor, se creează condiții prielnice pentru formarea supturilor la suprafața piesei. Există deci o legătură strînsă între volumul de retasuri, depresiunea din interiorul lor și supturi, toate depinzînd de cantitatea de grafit ce se separă numai în timpul transformării eutectice.

La fontele albe supturile nu sînt dezvoltate, deși volumul de retasuri este mare, datorită faptului că, conform compozițiilor chimice hipoeutectice, ele se solidifică într-un interval mai mare de temperatură, cînd scheletul format din dendritele de austenită este mai puternic, iar dilatarea inițială aproape că lipsește. Din acest motiv depresiunea din retasuri este aproape întotdeauna mai mică decît la fontele cu ruptură cenușie cu dilatarea inițială însemnată.

În sfîrșit, o problemă care comportă o oarecare greutate în explicare este următoarea : dece volumul de retasuri la fonta cu grafit nodular în anumite condiții este mai mare decît la fonta albă și uneori decît la

oţel, unde gradul de grafitizare este egal sau aproape egal cu zero. Este vorba nu numai de fonta albă obişnuită (maleabilă), dar şi de fonta tratată cu magneziu, cu structura albă, care poate să aibă chiar aceeaşi compoziţie chimică ca fonta cu grafit nodular, cu ruptura cenuşie. Evident că factorii : gaze, incluziuni metalice etc., cad de la început şi nu trebuie luaţi în considerare.

Părerea noastră este că rolul principal îl are în acest caz dilatarea iniţială, datorită grafitizării în stare solidă.

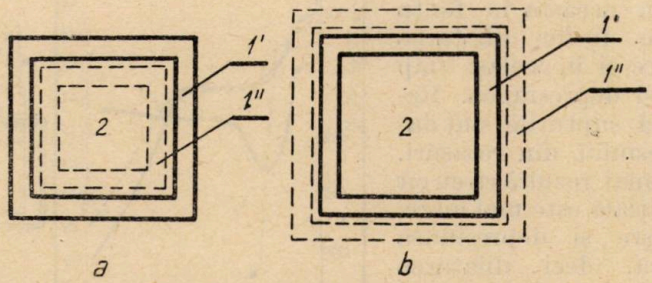


Fig. 11. — Schema formării retasurilor în fonta albă (*a*) şi cenuşie (*b*) tratate cu magneziu.

1' — poziţia crustei periferice în momentul formării sale ; *1''* — poziţia crustei periferice după un oarecare interval de timp în cursul solidificării ; *2* — faza lichidă.

Formarea retasurilor în fontele albe, cenuşii şi cu grafit nodular hipoeutectice poate fi explicată prin următoarea schemă (fig. 11) :

I. În primul stadiu are loc micşorarea nivelului fontei (cu aproximativ 1,6%), datorită contracţiei volumetrice a fontei lichide, care depinde de temperatura de turnare, compoziţia chimică şi viteza de răcire.

II. În stadiul al doilea începe solidificarea la suprafaţa piesei (formarea dendritelor), care are loc cu o contracţie destul de mare (3—5%). În acest moment de trecere de la faza lichidă la cea solidă, se formează aşa-zisele goluri de contracţie, iar pentru a le evita pe acestea din urmă, este necesară compensarea acestei contracţii. În timpul acestui stadiu fontele cu grafit nodular se comportă ca şi fontele albe şi cenuşii şi aproximativ ca oţelul.

III. Imediat după terminarea formării dendritelor, cînd s-a atins temperatura eutectică, începe transformarea eutectică cu separarea de grafit, deci cu mărire de volum. Abia din acest moment începe deosebirea.

La fontele cenuşii obişnuite grafitizarea avînd loc în mare parte în stare lichidă duce la refularea lichidului spre părţile interioare, ceea ce compensează contracţia în timpul solidificării.

La fonta cu grafit nodular, datorită acţiunii modificatoare a magneziului, crusta se solidifică cu structura albă [9], [10], grafitizarea avînd loc în stare solidă. Aceasta duce la creşterea iniţială a dimensiunilor crustei periferice (întocmai ca la maleabilizarea unui inel din fontă albă) şi implicit la coborîrea corespunzătoare a nivelului fontei lichide din interior, ce

urmează să se solidifice și deci la o mărire bruscă a volumului de retasuri. Deci, chiar în primul moment al formării crustei solide periferice, datorită măririi dimensiunilor ei și contracției lichidului din interior încă nesolidificat, se obține parcă o dislocare dintre aceste două faze (periferie și centru), care duce la creșterea bruscă a volumului de retasuri, care ulterior nu va mai putea fi compensat. Tot astfel se poate explica creșterea bruscă a depresiunii și contracției de suprafață la fontele cu grafit nodular (vezi fig. 9 și 10).

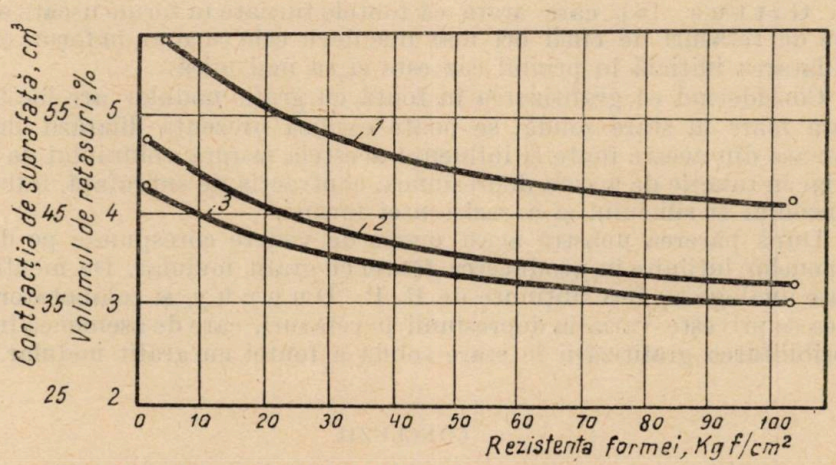


Fig. 12. — Influența rezistenței formei asupra volumului de retasuri și contracției de suprafață.

1 — fonte cu 2,26 % Si, 0,032 % Mg ; *2* — fonte cu 3,98 % Si, 0,040 % Mg ; *3* — fonte cu 4,90 % Si, 0,030 % Mg.

După ce începe transformarea eutectică la periferia piesei, frontul acestei transformări înaintează spre centru, după aceeași schemă, cu singura deosebire că pe de-o-parte dilatarea fiecărui strat va fi din ce în ce mai mică, deoarece o cantitate tot mai mare de fontă lichidă se va transforma după schema : lichid ⟶ austenită + grafit, iar pe de altă parte, dilatarea va merge la compensarea contracției austenitei eutectice, care crește în cantitate pe măsură ce ne apropiem de centrul piesei și de asemenea la compensarea contracției straturilor periferice, care, trecînd prin stadiul dilatării inițiale, ajung în domeniul începutului contracției anteperlitice.

Acțiunea însumată a tuturor straturilor va duce la o oarecare micșorare a volumului de retasuri, care însă va păstra diferența cîștigată la început.

Așadar, diferența dintre volumul de retasuri din fonta cu grafit nodular și fonta cu grafit lamelar, luate în aceleași condiții, constă în creșterea volumului de retasuri în primul moment al transformării eutectice plus gradul mic de grafitizare în stare lichidă, care variază începînd de la periferie spre centru. Așa se poate explica influența frînării dilatării inițiale, datorită rezistenței mecanice a formei. În acest scop s-a turnat fontă cu grafit nodular în forme uscate cu diferite rezistențe, executate

din amestec de formare obişnuit cu o cantitate însemnată de rumeguş, avînd rezistenţa de circa 0,5 kgf/mm², formă din amestec de formare cu sticlă solubilă, avînd rezistenţa de 18,5 kgf/mm² şi din amestec de cuarţ cu sticlă solubilă cu rezistenţa de 105 kgf/mm². Probele turnate au avut forma de cuburi cu latura de 100 mm. Rezultatele experienţelor sînt arătate în figura 12, de unde se vede că o dată cu creşterea rezistenţei formei volumul de retasuri se micşorează, ceea ce se explică prin micşorarea dilatării care în acest caz este frînată. Date analoge au fost obţinute de J. H. Gittus [6], care arată că fontele turnate în forme uscate au un volum de retasuri de cinci ori mai mic decît cele turnate în forme crude, iar dilatarea iniţială în primul caz este şi ea mai mică.

Considerînd că grafitizarea în fontă cu grafit nodular are loc într-o măsură mare în stare solidă, se poate explica prezenţa dilatării iniţiale însemnate din aceste fonte şi influenţa acesteia asupra volumului de retasuri, iar în funcţie de acesta depresiunea, contracţia de suprafaţă, influenţa magneziului şi siliciului şi a rezistenţei formei.

După părerea noastră acest punct de vedere corespunde pe deplin fenomenelor întîlnite în producerea fontei cu grafit nodular. De menţionat că date analoge au fost obţinute de R. P. Dunphy şi colaboratori [9] în ceea ce priveşte variaţia depresiunii în retasuri, care de asemenea indică la posibilitatea grafitizării în stare solidă a fontei cu grafit nodular.

CONCLUZII

În condiţiile obişnuite de răcire, natura schimbărilor [volumetrice în timpul solidificării şi răcirii pieselor turnate din fontă depinde de gradul de grafitizare în stare lichidă sau solidă. Grafitizarea poate avea loc după sistemul stabil şi instabil în funcţie de compoziţia chimică, conţinutul de magneziu şi viteza de răcire. Fontele cu grafit nodular folosite obişnuit în practică se solidifică după schema arătată de noi mai sus. În consecinţă, pentru a micşora volumul de retasuri, şi contracţia de suprafaţă, deci pentru a obţine piese turnate sănătoase, trebuie variat C.G.E. prin alegerea corespunzătoare a conţinutului de carbon şi siliciu.

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ УСАДОЧНЫХ РАКОВИН В ЧУГУНАХ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В работе излагается вопрос образования усадочных раковин в серых чугунах и в чугунах с шаровидным графитом. Показаны условия затвердевания и, особенно, графитизации в этих чугунах. Показывается, что основным фактором, определяющим величину объема усадочных раковин, является количество графита, выделяющегося во

время эвтектического превращения: чем оно больше, тем объем усадочных раковин меньше.

Изложены гипотезы, существующие относительно образования раковин. Показывается, что гипотеза роста шаровидного графита в перенасыщенном аустените, а также гипотеза его роста во время эвтектического превращения путем диффузии углерода из жидкой фазы через аустенитные оболочки к фронту графитизации не соответствуют действительности и неудовлетворительны.

Дальше на основе проведенных опытов показывается, что повышенный объем усадочных раковин и большое начальное расширение чугуна с шаровидным графитом вызваны большой степенью графитизации в твердом состоянии.

Начальное расширение поверхностной корки затвердевшей отливки вызывает резкое увеличение объема раковин, что и определяет разницу между этим чугуном и остальными железо-углеродисто-кремниевыми сплавами.

На основании выдвинутой в настоящей работе гипотезы можно, по-видимому, объяснить почти все явления, встречающиеся в процессе питания отливок из чугуна с шаровидным графитом.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение объема усадочных раковин в зависимости от количества эвтектического графита (КЭГ): 1 — практические величины усадки; 2 — по расчету [13]; 3 — по расчету [3].

Рис. 2. — Смещение кривых равновесия на диаграмме вследствие обработки чугуна магнием.

Рис. 3. — Расширение чугуна во время эвтектического превращения: 1 — чугун с шаровидным графитом; 2 — серый чугун.

Рис. 4. — Схема затвердевания чугунов: *a* — серый чугун; *b* — чугун с шаровидным графитом.

Рис. 5. — Влияние кремния и магния на объем усадочных раковин: 1 — серые чугуны (3,10 — 3,28 % C); 2 — чугуны с 0,03 % Mg (3,10—3,3 % C); 3 — чугуны с 0,04 % Mg (3,10—3,12 % C); 4 — чугуны с 0,05 % Mg (3,08—3,30 % C); 5 — чугуны с 0,06 % Mg (3,12—3,35 % C).

Рис. 6. — Влияние кремния на объемные изменения чугуна с шаровидным графитом (0,03 % Mg, 3,20—3,40 % C): 1 — исходное расширение (пробы 30 × 30 × × 300 мм); 2 — объем усадочных раковин (конусные пробы); 3 — поверхностная усадка (пробы 100 × 100 × 100 мм).

Рис.7. — Изменение усадки в зависимости от выдержки чугуна с шаровидным графитом в печи при 1350°: *a* — объем раковин. 1 — 1,9 % Si; 2 — 2,8 % Si; 3 — 3,47 % Si. *b* — изменение исходного расширения и поверхностной усадки: 1 — поверхностная усадка; 2 — исходное расширение.

Рис. 8. — Установка для определения разрежения в усадке: 1 — манометр; 2 — резиновые трубки; 3 — капилляр с запаянным концом; 4 — капилляр с открытым концом; 5 — проба; 6 — песчаная форма.

Рис. 9. — Изменение разрежения и усадки во время образования раковин: *a* — 1, 2, 3 — белый чугун; 4, 5, 6 — белый магниевый чугун. *b* — 1, 2, 3 — чугун с шаровидным графитом с серым изломом; 4, 5, 6 — чугун с шаровидным графитом с серым изломом, содержащий 0,38 % C; 1 и 4 — давление воздуха в запаянном капилляре; 2 и 5 — разрежение в усадке; 3 и 6 — исходное расширение и усадка.

Рис. 10. — Изменение разрежения и кривых охлаждения в чугунах: 1 и 2 — кривые охлаждения обычного серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом; 3 и 4 — разрежение в сером чугуне и в чугуне с шаровидным графитом.

Рис. 11. — Схема образования раковин в белом чугуне (*a*) и сером чугуне (*b*), обработанных магнием: 1 — положение поверхностной корки в момент ее образования; 1'' — положение поверхностной корки после некоторого интервала от начала затвердевания; 2 — жидкая фаза.

Рис. 12. — Влияние сопротивления формы на объем усадочных раковин и поверхностную усадку: 1 — чугуны с 2,26 % Si, 0,032 % Mg; 2 — чугуны с 3,98 %, Si, 0,040 % Mg; 3 — чугуны с 4,90 % Si, 0,030 % Mg.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA FORMATION DES RETASSURES DANS LES FONTES

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, les auteurs traitent le problème de la formation des retassures dans les fontes grises et dans les fontes à graphite nodulaire. Ils indiquent les conditions de solidification et, en particulier, celles de graphitisation dans ces fontes. Ils montrent que le principal facteur, qui détermine le volume des retassures, est la quantité de graphite qui se sépare pendant la transformation eutectique : plus cette quantité sera grande, plus le volume de retassures sera petit.

On analyse les hypothèses existantes en ce qui concerne la formation des retassures. On démontre que l'hypothèse suivant laquelle l'accroissement du graphite nodulaire dans l'austénite sursaturée, ainsi que son accroissement pendant la transformation eutectique, par la diffusion du carbone de la phase liquide, à travers les anneaux d'austénite, vers le front de graphitisation, ne correspondent pas à la réalité et ne donnent pas satisfaction.

Puis, en vertu des essais effectués, on démontre que le volume élevé de retassures, ainsi que l'importante dilatation initiale de la fonte à graphite nodulaire, sont dus au grand degré de graphitisation à l'état solide.

La dilatation initiale de la croûte des pièces coulées détermine un accroissement brusque du volume de retassures, ce qui différencie la fonte à graphite nodulaire de tous les autres alliages fer-carbone-silicium.

L'hypothèse formulée dans ce travail s'efforce d'expliquer presque tous les phénomènes rencontrés dans le processus d'alimentation des pièces coulées en fonte à graphite nodulaire.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation du volume de retassures en fonction de la quantité de graphite eutectique (Q.G.E.). *1* = valeur de la retassure obtenue dans la pratique ; *2* = d'après le calcul [13] ; *3* = d'après le calcul [3].

Fig. 2. — Déplacement des courbes d'équilibre sur le diagramme fer-carbone par suite du traitement de la fonte au magnésium.

Fig. 3. — Dilatation de la fonte pendant la transformation eutectique. *1* = fonte à graphite nodulaire ; *2* = fonte grise.

Fig. 4. — Schéma de solidication des fontes ; *a*) fonte grise ; *b*) fonte à graphite nodulaire.

Fig. 5. — Influence du silicium et du magnésium sur le volume de retassures des fontes. *1* = fontes grises (3,10 à 3,28 % de C) ; *2* = fontes à 0,03 % Mg (3,10 à 3,3 % de C) ; *3* = fontes à 0,04 % de Mg (3,10 à 3,12 % de C) ; *4* = fontes à 0,05 % de Mg (3,08 à 3,30 % de C) ; *5* = fontes à 0,06 % de Mg (3,12 à 3,35 % de C).

Fig. 6. — Influence du silicium sur les modifications volumétriques de la fonte à graphite nodulaire (0,03 de Mg, 3,20 à 3,40 % de C). *1* = dilatation initiale (éprouvette 30 × 30 × 300 mm) ; *2* = volume des retassures (éprouvettes coniques) ; *3* = retassure de surface (éprouvettes 100 × 100 mm).

Fig. 7. — Variation de la contraction, en fonction de la durée du maintien au four à 1350°C, de la fonte à graphite nodulaire ; *a*) Volume des retassures ; *1* = 1,9 % de Si ; *2* = 2,8 % de Si ; 3 = 3,47 % de Si. *b*) Variation de la dilatation initiale et de la contraction superficielle ; *1* = contraction superficielle ; *2* = dilatation initiale.

Fig 8. — Appareil pour la détermination de la dépression dans les retassures. *1* = manomètre ; *2* = tuyaux en caoutchouc ; *3* = tube capillaire à bout soudé ; *4* = tube capillaire à bout ouvert ; *5* = échantillon ; *6* = moule en sable.

Fig. 9. — Variation de la dépression et de la contraction pendant la formation des retassures. *a*) *1*, *2*, *3* = fonte blanche ; *4*, *5*, *6* = fonte blanche traitée au magnésium. *b*) *1*, *2*, *3* = = fonte à graphite nodulaire à cassure grise ; *4*, *5*, *6* = fonte à graphite nodulaire à cassure grise et à teneur de 0,38 % de P. *1* et *4* = pression de l'air dans le tube capillaire soudé ; *2* et *5* = dépression dans la retassure ; *3* et *6* = dilatation initiale et contraction.

Fig. 10. — Variation de la dépression et des courbes de refroidissement dans les fontes. *1* et *2* = courbes de refroidissement de la fonte grise et à graphite nodulaire ; *3* et *4* = dépression dans la retassure, dans les fontes grise et à graphite nodulaire.

Fig. 11. — Schéma de la formation des retassures dans la fonte blanche (*a*) et grise (*b*), traitées au magnésium. *1'* = position de la croûte périphérique au moment de sa formation ; *1''* = position de la croûte périphérique après un certain temps, au cours de sa solidification ; *2* = phase liquide.

Fig. 12. — Influence de la résistance de la forme sur le volume des retassures et de la contraction superficielle. *1* = fontes à 2,26 % de Si, 0,032 % de Mg ; *2* = fontes à 3,98 % de Si, 0,040 % de Mg ; *3* = fontes à 4,90 % de Si, 0,030 % de Mg.

BIBLIOGRAFIE

1. К. И. Ващенко, Р. П. Тодоров, В. В. Жижченко, Литейное производство, 2,14, 1958.
2. К. И. Ващенко, Л. Софрони, Магниевый чугун, Машгиз, Киев-Москва, 1957.
3. A. Wittmoser, H. A. Krall, Giesserei, **43**, caietul *16*, 409 (1956).
4. A. Wittmoser, E. Houdrement, Arhiv für das Eisenhüttenwesen, caietul *4*, 241 (1956).
5. J. C. H. Hughes, J. H. Gittus, Foundry Trade Journal, **101**, *2075*, 71 (1956).
6. J. H. Gittus, Foundry Trade Journal, **102**, *2099*, 11 (1957).
7. К. П. Бунин, Ю. Н. Таран, А. В. Черновол, Чугун с шаровидным графитом, 1, АН УССР Киев, 1956.
8. К. П. Бунин, Ю. Н. Малиночка, Литейное производство, *1*, 22, 1957.
9. R. P. Dunphy, C. G. Ackerlind, W. S. Pellini, Foundry **82**, 108 (1954).
10. К. И. Ващенко, Л. Софрони, Литейное производство, 11, 17, 1955.
11. К. И. Ващенко, Р. П. Тодоров, В. В. Жижченко, Техника, 5, 3, 1956.
12. А. А. Бочивар, О. С. Жадаева, Научные Труды МИТМЗ им. Калинина, Машгиз, Москва, 1940.
13. W. A. Schmidt, E. Sullivan, H. F. Taylor, Trans. Amer. Foundrym. Soc., **62**, 70 (1954).

CU PRIVIRE LA EXISTENȚA UNEI COMPONENTE SEMICONDUCTOARE A PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE, LA UNELE ALIAJE REZISTIVE DE TIPUL SOLUȚIILOR SOLIDE

DE

T. DULĂMIȚĂ, D. DRIMER și E. FOKT

Cazuri de materiale metalice rezistive, a căror rezistivitate electrică scade în anumite domenii de temperatură, sînt citate de multe ori în literatură [1]. S-a început chiar să se vorbească despre o *componentă semiconductoare* care ar apare la unele aliaje rezistive de tipul soluțiilor solide monofazice [2].

Considerăm că studiul acestei componente semiconductoare este deosebit de interesant, din punct de vedere teoretic și practic, deoarece :

— Se știe că în rețeaua compușilor intermetalici pot apare forțe atomice covalente sau chiar ionice, prin care acești compuși se disting de metalele care le compun, în rețeaua cărora exisă forțe metalice. Este deci important a se arăta dacă și în ce măsură prezența atomilor elementelor de aliere în rețeaua soluțiilor solide modifică nu numai parametrii și deci periodicitatea rețelei metalului de bază ci și natura legăturii interatomice, apropiind proprietățile electrice ale acestor soluții solide de ale semiconductorilor.

— Acest studiu poate deschide un cîmp larg de cercetări asupra influenței limitelor grăunților în condiționarea proprietăților plastice și de rezistență mecanică ale materialelor metalice.

Dat fiind că este vorba de stabilirea potențialului rețelei la limita grăunților, se poate face o legătură, în cadrul teoriei dislocațiilor, între geometria deformării plastice a unor volume elementare anizotrope și variația proprietăților electrice ale căror valori se pot determina cu precizie foarte ridicată [3].

— Din punct de vedere practic, acest studiu capătă o importanță deosebită, deoarece, stabilindu-se factorii care condiționează apariția unei

componente semiconductoare, se pot trasa căile înlăturării acestuia pentru fabricarea de sîrme termocompensate care sînt utilizate în radiotehnică, tensometrie și diferite domenii ale măsurătorilor mărimilor electrice sau neelectrice pe cale electrică [2]. De asemenea, este posibil să se stabilească condiții de prelucrare a unor astfel de materiale, așa încît ele să capete o componentă semiconductoare de o anumită valoare, constantă în anumite intervale de temperatură.

În cercetările experimentale ale căror rezultate le prezentăm mai jos, am examinat variația rezistivității electrice la unele sîrme rezistive.

Compoziția chimică a probelor este următoarea :

Proba	Ni %	Cr %	Cu %
1	79,4	20,6	—
2	78,45	19,46	—
3	78,11	20,25	—
4	41,21	—	58,6
5	20,52	7,2	71,1

Determinările rezistivității electrice au fost făcute în vid, pe probe în prealabil recoapte în vid, timp de o oră la temperatura de 500°C. Structura metalografică a probelor era deci cea obișnuită pentru aceste materiale : soluție solidă monofazică sub formă de poliedri.

Pentru fiecare probă au fost făcute 3—4 determinări, rezultatele expuse reprezentînd valori medii.

Rezultatele sînt reprezentate sub formă de diagrame în coordonate log σ și $\frac{1}{T}10^3$, σ fiind conductivitatea electrică în m/ohm.mm^2 iar T temperatura absolută în grade Kelvin.

Acest sistem de coordonate a fost adoptat deoarece el este utilizat la studiul variației cu temperatura a proprietăților electrice ale materialelor semiconductoare ; am considerat de aceea că folosind astfel de coordonate se vor face considerații privind dependența de temperatură a energiei de activare sau a mobilității electronilor de conductibilitate care condiționează apariția componentei semiconductoare la aceste materiale.

Instalația cu care s-au făcut determinările este reprezentată în figura 1.

Ea este alcătuită dintr-un cuptor (1) cu tub de silită, alimentat de la rețea prin transformatorul (2). În interiorul tubului de silită se află un tub de cuarț (3) în care se introduce proba (4) care se găsește în contact cu un termocuplu Pt-Pt-Rh (5) temperatura citindu-se pe milivoltmetrul (6). Pe probă sînt prevăzute patru contacte : două la extremități, — contacte de curent — și două între acestea — contacte de tensiune. Prin aceste contacte se face legătura, cu ajutorul unor conductori de cupru recopți în prealabil și izolați cu mărgele refractare, la o punte Wheatstone-Thomson cu ajutorul căreia se fac măsurătorile de rezistență electrică.

Puntea (7) este alimentată de la un acumulator avînd și posibilitatea de a varia curentul din punte cu ajutorul unui reostat (8). Echilibrul punții se citește pe un galvanometru de nul cu spot luminos (9). În tubul de cuarț în care se află proba se face vid prin intermediul racordului (10). Gradul de vid se citește pe vacuumetrul (11). Răcitorii (12) asigură protecția dopurilor de cauciuc (13).

Lungimea probelor a fost astfel aleasă încît rezistența lor la temperatura maximă la care s-au făcut determinările (în jurul a 750°C) să nu

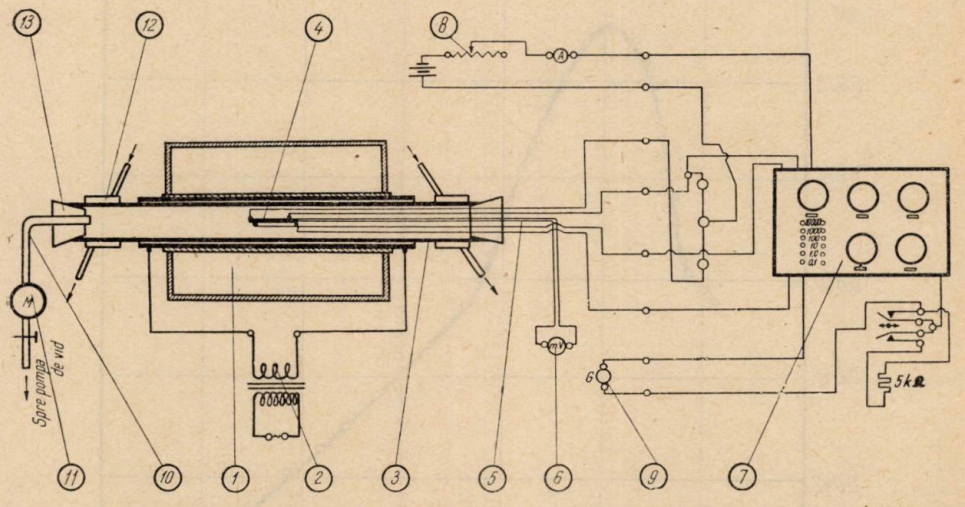


Fig. 1. — Instalația pentru măsurarea în vid a variației rezistenței electrice cu temperatura. 1. Cuptor cu tub de silită; 2. Transformator; 3. Tub de cuarț; 4. Probă; 5. Termocuplu; 6. Milivolmetru; 7. Punte Wheatstone-Thomson; 8. Reostat; 9. Galvanometru; 10. Racord pentru vid; 11. Vacuumetru; 12. Răcitori; 13. Dopuri de cauciuc.

depășească un ohm, astfel încît măsurarea să se poată face în montajul Thomson care după cum se știe înlătură eroarea datorită conexiunilor.

În figurile 2—6 sînt expuse rezultatele experimentale.

Menționăm că dintre sîrmele a căror rezistivitate electrică nu prezintă o componentă semiconductoare este arătată una singură (proba nr. 4, fig. 5), deoarece aceasta este cazul cel mai des întîlnit la materialele metalice rezistive dar nu cel mai interesant pentru lucrarea de față.

Proba nr. 1 (fig. 2) prezintă un exemplu clar de existență a componentei semiconductoare la o sîrmă de material rezistiv: la început se observă o scădere a conductivității electrice (de la 0,9056 m/ohm.mm^2 corespunzătoare temperaturii de 220°C pînă la 0,88456 m/ohm.mm^2 corespunzătoare temperaturii de 520°C), apoi o creștere a acesteia pînă la 0,9025 m/ohm.mm^2 la temperatura de 760°C. În diagrama din figura 2 se observă la început o creștere a lui $-\log \sigma$ (o scădere a valorii lui σ) către valori mai mici ale lui $\frac{1}{T} .10^3$, corespunzătoare la valori mai mari

ale lui T; după această creștere se observă o scădere a valorii $-\log \sigma$ adică o creștere a valorii lui σ.

Proba nr. 2 (fig. 3) are o comportare similară; o scădere a conductivității electrice de la valoarea 0,9175 m/ohm.mm² la temperatura de 40°C pînă la 0,8704 m/ohm.mm² la temperatura de 460°C după care urmează o creștere a ei pînă la valoarea de 0,8922 m/ohm.mm² la temperatura de

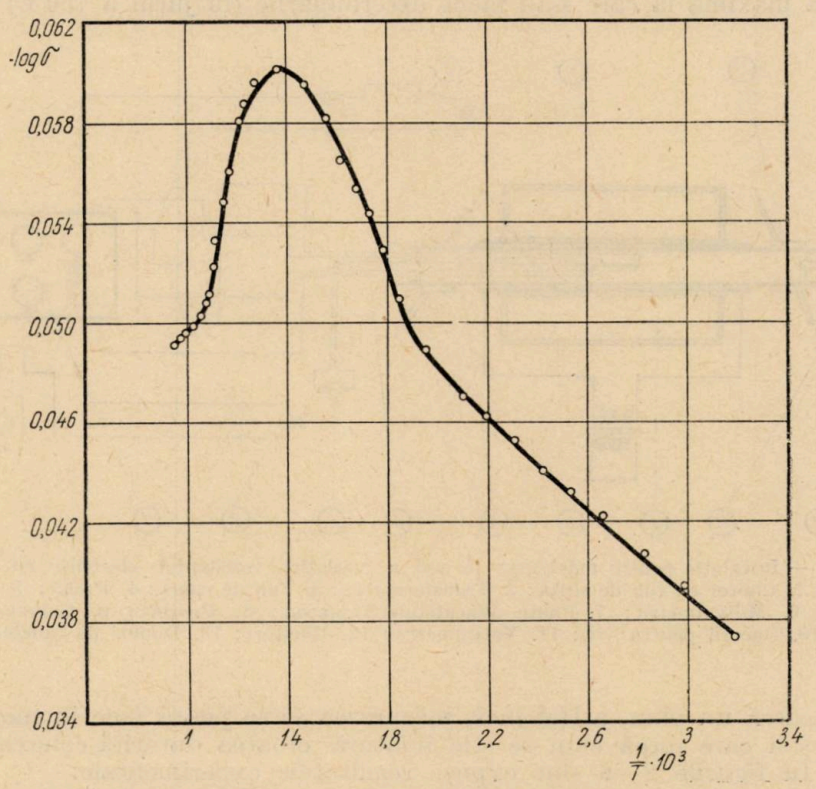


Fig. 2. — Variația cu temperatura a conductivității electrice a probei nr. 1 care prezintă o componentă semiconductoare.

750°C. Diagrama din figura 3 arată o dependență similară celei prezentate în diagrama din figura 2.

De asemenea, și proba nr. 3 (fig. 4) se comportă similar cu deosebirea ca după creșterea conductivității electrice (de la 0,8240 m/ohm.mm² la 520°C la 0,8307 m/ohm.mm² la 700°C) se observă o nouă scădere a acesteia.

O comportare total diferită o prezintă proba nr. 4 (fig. 5). Conductivitatea electrică a acesteia scade continuu cu creșterea temperaturii de la 1,926 m/ohm.mm² la 100°C pînă la 0,9317 m/ohm.mm² la 700°C. În figura 5 se observă scăderea liniară a valorii log σ. Comportarea acestei

probe o putem considera ca fiind tipică pentru materialele rezistive a căror rezistivitate electrică nu prezintă, în nici un domeniu de temperatură, o componentă semiconductoare.

Comportarea probei nr. 5 (fig. 6) este diferită de aceea a probelor din prima categorie care vădesc clar existența unei componente semiconductoare dar și de aceea a probei nr. 4 pe care am considerat-o ca reprezen-

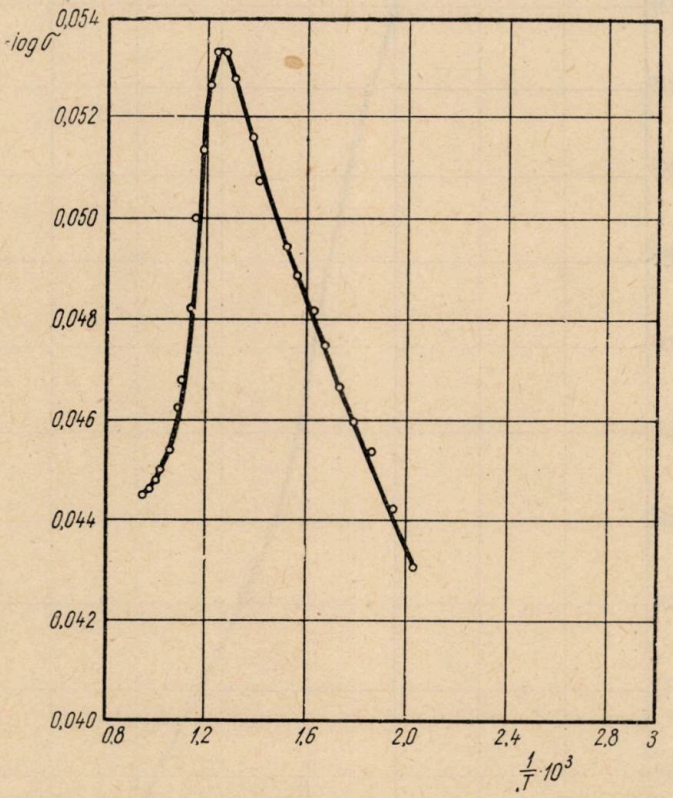


Fig. 3. — Variația cu temperatura a conductivității electrice a probei nr. 2 care prezintă de asemenea o componentă semiconductoare.

tînd cazul tipic al unui material metalic fără componentă semiconductoare. Deși se observă o scădere continuă a conductivității (fig. nr. 6) această scădere nu este liniară și descrie o curbă care schimbă la un moment dat de pantă.

Rezultatele prezentate mai sus permit să tragem următoarele concluzii :

— Măsurînd rezistivitatea electrică a materialelor rezistive și prezentînd dependența lor de temperatură în coordonate judicios alese se poate

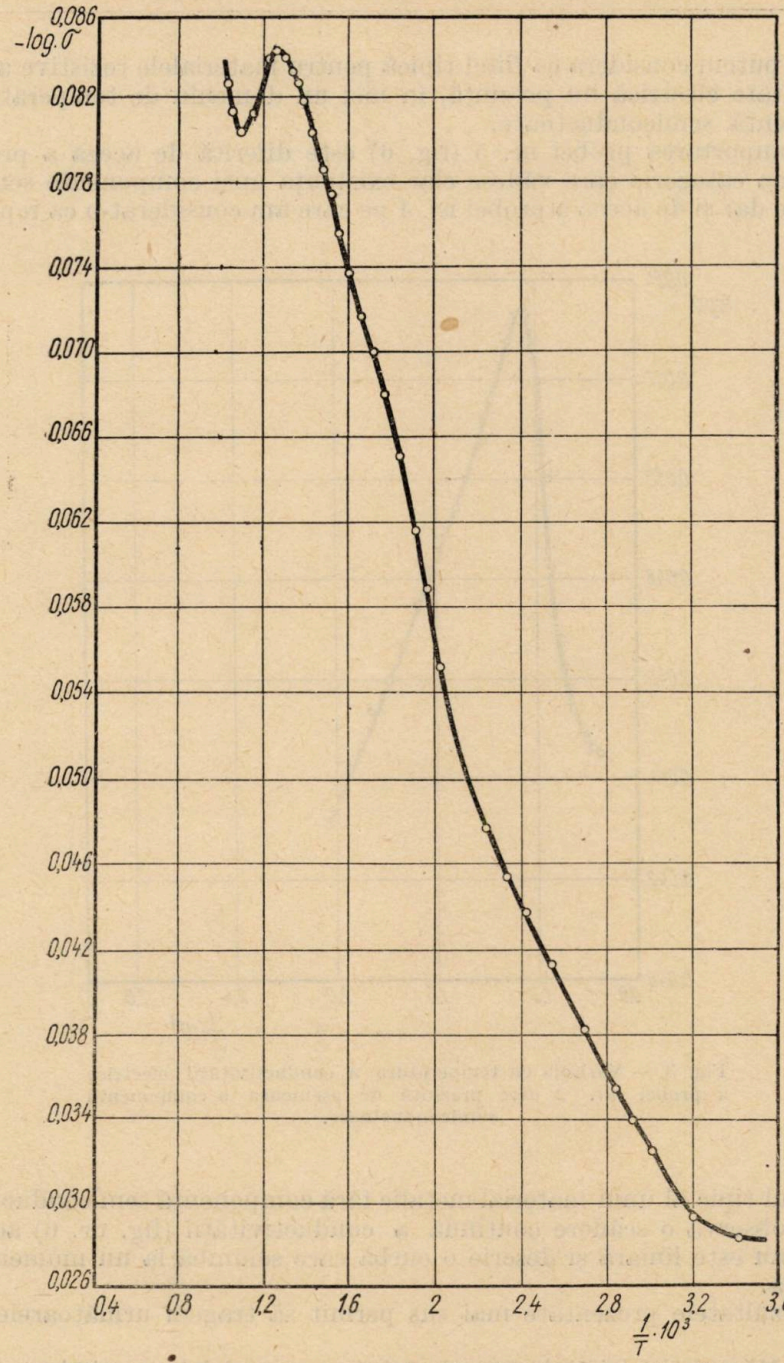


Fig. 4. — Variația cu temperatura a conductivității electrice a probei nr. 3 care prezintă o componentă semiconductoare, într-un domeniu limitat de temperatură.

stabili un criteriu de clasificare a acestor materiale din punctul de vedere al existenței unei componente semiconductoare. Se poate stabili că materialele rezistive care au o comportare metalică sînt de tipul corespunzător probei nr. 4 din figura 5. Materialele rezistive care se comportă asemănător probelor 1, 2, 3, 5 prezintă o componentă semiconductoare și ele trebuie cercetate atît din punct de vedere teoretic, cît și experimental.

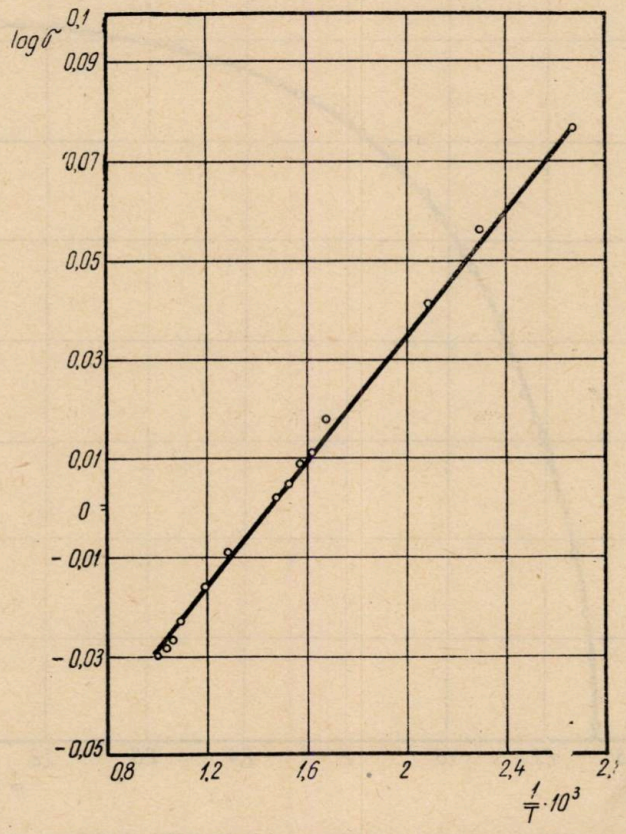


Fig. 5. — Variația cu temperatura a conductivității electrice a probei nr. 4 care nu prezintă componentă semiconductoare avînd o comportare tipic metalică.

Rezultatele expuse mai sus arată că prin aliere se poate produce pe lîngă o schimbare a periodicității rețelei, o modificare a naturii forțelor interatomice în sensul apariției unor forțe covalente, alături de forțele de tip metalic.

— Este de așteptat ca apariția componentei semiconductoare și mai ales valoarea temperaturilor la care se produce, să fie sensibil influențate de defectele care apar în rețeaua cristalină a soluțiilor solide în urma

diferitelor tratamente termice şi mecanice. Dintre aceste defecte în primul rînd ar trebui studiate cele care sînt în legătură cu particularităţile limitelor grăunţilor cristalini şi eventualele ordonări care se produc în reţea, datorită fie alierii, fie prelucrării plastice sau termice ale soluţiilor solide.

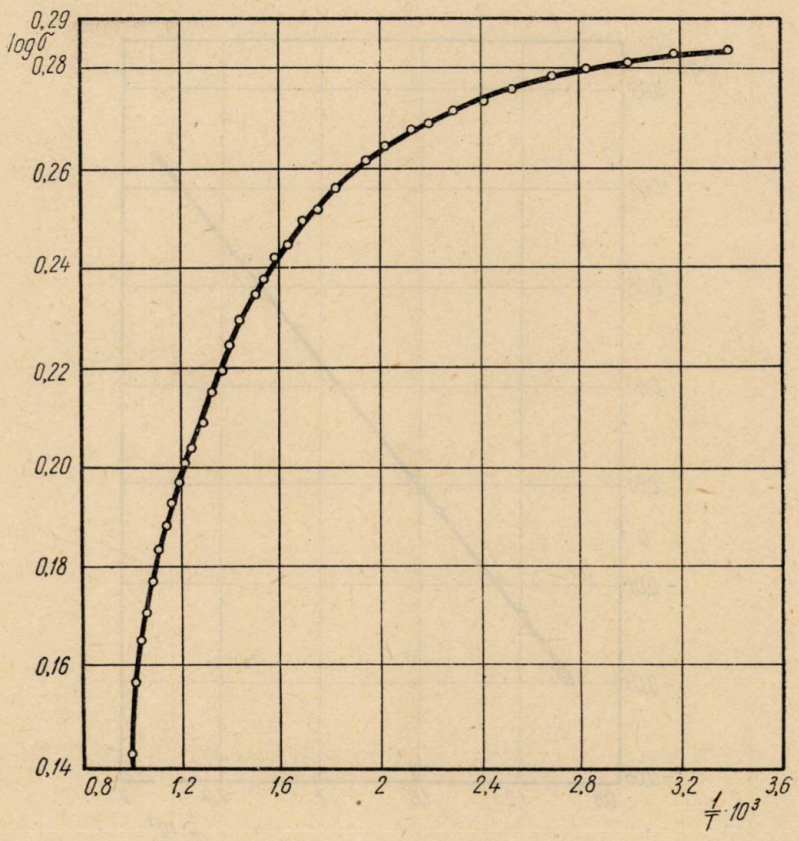


Fig. 6. — Variaţia cu temperatura a conductivităţii electrice a probei nr. 5 care nu prezintă componentă semiconductoare, dar nici nu are o comportare tipic metalică.

— Apariţia forţelor covalente în reţeaua compuşilor intermetalici nu reprezintă deci o trecere bruscă de la forţele metalice care există în reţeaua metalelor pure; există o treaptă intermediară — soluţiile solide rezistive — în care alături de forţe interatomice de tip metalic apar şi forţe de tip covalent, care se manifestă prin apariţia componentei semiconductoare a proprietăţilor lor electrice.

О СУЩЕСТВОВАНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В НЕКОТОРЫХ СПЛАВАХ ТИПА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей статье излагаются результаты исследований, произведенных с целью классификации металлических материалов, обладающих большим электросопротивлением с точки зрения их возможного поведения в случае их применения в качестве материалов с полупроводниковыми свойствами.

Исследования были произведены на проводах, служащих обычно электросопротивлением (твердых растворах), предварительно отожженных в вакууме. Измерения электрического сопротивления также произведены в вакууме при помощи установки, описанной в статье.

Указывается, что путем представления результатов в логарифмических координатах, можно установить критерий для классификации этих материалов на три класса.

Экспериментальные результаты рассматриваются с точки зрения изменения природы межатомных связей в сплаве.

Также указывается на теоретическое значение подобных исследований, могущих содействовать выяснению механизма пластической деформации.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Установка для измерения в вакууме изменений электрического сопротивления в зависимости от изменения температуры. 1 — печь с силитовой трубкой; 2 — трансформатор; 3 — каврцевая трубка; 4 — проба; 5 — термопара; 6 — милливольтметр; 7 — мостик Уитстона-Томсона; 8 — реостат; 9 — гальванометр; 10 — присоединение на вакуум; 11 — вакуумметр; 12 — холодильники; 13 — резиновые пробки.

Рис. 2. — Изменения, в зависимости от температуры, электрической проводимости пробы № 1, обладающей одной полупроводящей составляющей.

Рис. 3. — Изменения, в зависимости от температуры электрической проводимости пробы № 2, обладающей одной полупроводящей составляющей.

Рис. 4. — Изменения, в зависимости от температуры, электрической проводимости пробы № 3, обладающей одной полупроводящей составляющей в ограниченном температурном интервале.

Рис. 5. — Изменения, в зависимости от температуры, электрической проводимости пробы № 4, не обладающей полупроводящей составляющей, при типично металлическом поведении пробы.

Рис 6.. — Изменения, в зависимости от температуры, электрической проводимости пробы № 5, не представляющей полупроводящей составляющей, но поведение которой не является типично металлическим.

SUR L'EXISTENCE D'UNE COMPOSANTE SEMI-CONDUCTRICE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES, CHEZ CERTAINS ALLIAGES RÉSISTIFS DU TYPE DES SOLUTIONS SOLIDES

RÉSUMÉ

On expose dans cet article les résultats des recherches effectuées dans le but de réaliser une classification des matériaux métalliques résistifs, du point de vue de leur comportement éventuel comme matériaux à composante semi-conductrice.

Les recherches ont été faites sur des fils résistifs (solutions solides) recuits préalablement dans le vide. Les mesures de résistance électrique ont de même été réalisées dans le vide, en faisant usage d'une installation dont on donne la description dans cet article.

On montre qu'en présentant les résultats en coordonnées logarithmiques on peut établir un critère de classification de ces matériaux en trois classes.

Les résultats expérimentaux sont interprétés du point de vue de la modification de la nature de la liaison interatomique due à l'alliage.

On montre de même que de telles études ont une importance théorique pouvant contribuer à éclaircir le mécanisme de déformation plastique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Installation pour la mesure dans le vide de la variation de la résistance électrique avec la température. 1. Four à tube en silite ; 2. Transformateur ; 3. Tube en quartz ; 4. Echantillon ; 5. Couple thermoélectrique ; 6. Millivoltmètre ; 7. Pont de Wheatstone-Thomson ; 8. Rhéostat ; 9. Galvanomètre ; 10. Raccord pour le vide ; 11. Vacuummètre ; 12. Refroidisseurs ; 13. Bouchons en caoutchouc.

Fig. 2. — Variation avec la température de la conductibilité électrique de l'échantillon n° 1, qui présente une composante semi-conductrice.

Fig. 3. — Variation avec la température de la conductibilité électrique de l'échantillon n° 2, qui présente également une composante semi-conductrice.

Fig. 4. — Variation avec la température de la conductibilité électrique de l'échantillon n° 3, qui présente une composante semi-conductrice dans un domaine limité de température.

Fig. 5. — Variation avec la température de la conductibilité électrique de l'échantillon n° 4, qui ne présente pas de composante semi-conductrice et a un comportement typiquement métallique.

Fig. 6. — Variation avec la température de la conductibilité électrique de l'échantillon n° 5, qui ne présente pas de composante semi-conductrice, mais n'a pas non plus de comportement typiquement métallique.

BIBLIOGRAFIE

1. Б. Г. Лившиц, *Физические свойства сплавов.* Металлургиздат, Москва (1946).
2. А. И. Дробкин, *О полупроводниковых свойствах некоторых высокоомных металлических сплавов.* Журнал Технической Физики, **I** (1955).
3. T. DULĂMIȚĂ, *Cu privire la unele probleme de teorie a structurii și proprietăților mecanice ale metalelor.* Studii și cercetări de metalurgie **II**, *3* (1957).

FUNDAMENTELE DE ORDIN STRUCTURAL ŞI TERMODINAMIC ALE REACŢIILOR ZGURILOR METALURGICE LICHIDE

DE

TRAIAN TR. NEGRESCU

1. Introducere. Siderurgia este, încă de pe la mijlocul veacului trecut, în căutarea unei concepţii unitare — şi care să fie în acelaşi timp şi susceptibilă de a conduce la concluzii de ordin practic, industrial — cu privire la acţiunile individuale ale diferiţilor factori, de care depind influenţele mutuale dintre zguri şi băile metalurgice topite, în timpul cînd ele se găsesc în contact, în camerele de lucru ale cuptoarelor, şi în diferitele recipiente, în care au loc reacţiile metalurgice.

Fiecare dintre cele două fluide în prezenţă — ca de altfel şi ansamblul lor — constituie un sistem chimic, eterogen şi foarte complex, ale cărui reacţii sînt acelea ale soluţiilor concentrate şi în acelaşi timp ne-apoase. Studiul echilibrelor care se stabilesc — sau care tind să se stabilească — în fiecare din aceste sisteme, la diferite temperaturi, întîmpină greutăţi neobişnuite. Acestea sînt de altfel agravate de faptul că cunoştinţele actuale asupra stării lichide a materiei şi asupra termodinamicii soluţiilor nediluate, au fost întotdeauna — şi sînt încă şi azi — într-un stadiu care face ca matalurgii să nu poate deduce din ele decît concluzii de ordin de-abia orientativ asupra fenomenelor care-i preocupă.

Din această cauză, studiul diferitelor reacţii ale Metalurgiei extractive a trebuit întotdeauna să pornească de la o ipoteză sau de la alta, cum a fost, de exemplu, cazul cu teoria clasică — moleculară — asupra constituţiei zgurilor metalurgice topite, şi cum se face şi azi în aplicarea metodelor de tratament termodinamic, metode în care ipoteza ionilor liberi joacă un rol precumpănitor, cu tot impasul în care se găseşte de la o vreme.

Totuşi, în faţa necesităţii de a-şi rezolva cît mai bine problemele producţiei, metalurgii s-au străduit, în toate timpurile, să stabilească paralelisme şi analogii între fenomenele cu care aveau a face şi cele care

formează obiectul altor discipline ale științei, din care au împrumutat diferiți termeni, sau noțiuni, și chiar legi.

Transplantările de acest fel nu s-au făcut însă întotdeauna cu spiritul de discernămînt, care ar fi fost necesar pentru a se stabili dacă împrumuturile astfel făcute, corespundeau efectiv fenomenelor cărora urmau să li se aplice. Așa a fost cazul, de exemplu, cu numeroasele încercări, făcute cu scopul de a aplica reacțiilor metalurgice anumite legi ale Chimiei fizice, printre altele, legea acțiunii maselor și unele dintre corolarele ei, ca de pildă coeficientul de repartiția unei anumite substanțe între două faze lichide în contact. Cu toate că aceste noțiuni nu sînt aplicabile, în chiar știința lor de origină, decît în cazul soluțiilor *ideale*, metalurgii au stăruit în a crede că ar putea deduce, din aplicarea lor, concluzii utile și mijloace de calcul pentru problemele legate de reacțiile zgurilor, scăpînd din vedere faptul că imensa majoritate a acestora sînt soluții *concentrate*.

De altfel, oricine poate privi zgurile dintr-un punct de vedere desprins de orice obișnuință profesională, este surprins de faptul că metalurgii pot să atribuie o foarte mare însemnătate unui coeficient de repartiție — cum e acela care privește împărțirea sulfului între zguri și băile metalice lichide — coeficient a cărui valoare este 8 pentru cuptorul Martin bazic, dar poate varia între 50 și 100 pentru furnalul înalt, pentru a ajunge chiar la 400, în cazul experiențelor de laborator.

Pe de altă parte, tot o neatenție, de felul celor menționate mai sus, este cauza care a făcut ca teoria clasică — moleculară — a zgurilor lichide să-și piardă terenul în fața teoriei ionice. În adevăr, cu toate nereușitele de care s-a lovit, teoria moleculară a continuat să stăruie, ani de-a rîndul, în părerea că zgurile ar fi alcătuite — chiar și în stare topită — din aceiași compuși definiți, cu aceleași formule chimice, ca și diferitele specii mineralogice care s-au putut recunoaște în ele după solidificarea lor completă și, încă și atunci, cu condiția ca răcirea să se fi făcut cît se poate de încet.

2. Insuficiența indicelui de bazicitate. Starea de confuzie, creiată prin întrebuințarea unui foarte mare număr de noțiuni, împrumutate de la cele mai diverse ramuri de știință, face de exemplu ca mulți dintre adepții cei mai convinși ai teoriei ionilor liberi să continue totuși a se servi — atît în raționamentele lor, cît și în aplicarea practică a propriilor lor concepții — de tradiționalul „indice de bazicitate", care derivă totuși din teoria moleculară.

Dealtfel, această noțiune de indice de bazicitate întrunește toate neajunsurile subliniate mai sus. Ceva mai mult, ea admite că „bazicitățile" tuturor oxizilor — sau, cu alte cuvinte, că tăria tuturor cationilor Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, etc. — ar fi aceeași și că același lucru ar fi valabil și pentru anionii, SiO_4^{4-}, AlO_3^{3-}, ceea ce nu s-a dovedit totuși niciodată. Este dealtfel de netăgăduit că — cu toate orientările, pe care le poate da, de exemplu, în cazul regimurilor „clasice" de funcționare ale furnalelor înalte — acest indice nu e mai de niciun folos cînd e vorba de rezolvarea unor probleme, de felul celor care se pun azi tot mai des, depe urma necesității de a trata minereuri din ce în ce mai sărace și mai sulfuroase, cu ajutorul unor cocsuri, ale căror conținuturi în sulf depășesc cu mult limitele superioare, impuse acum nu mai mult de zece sau cincisprezece ani.

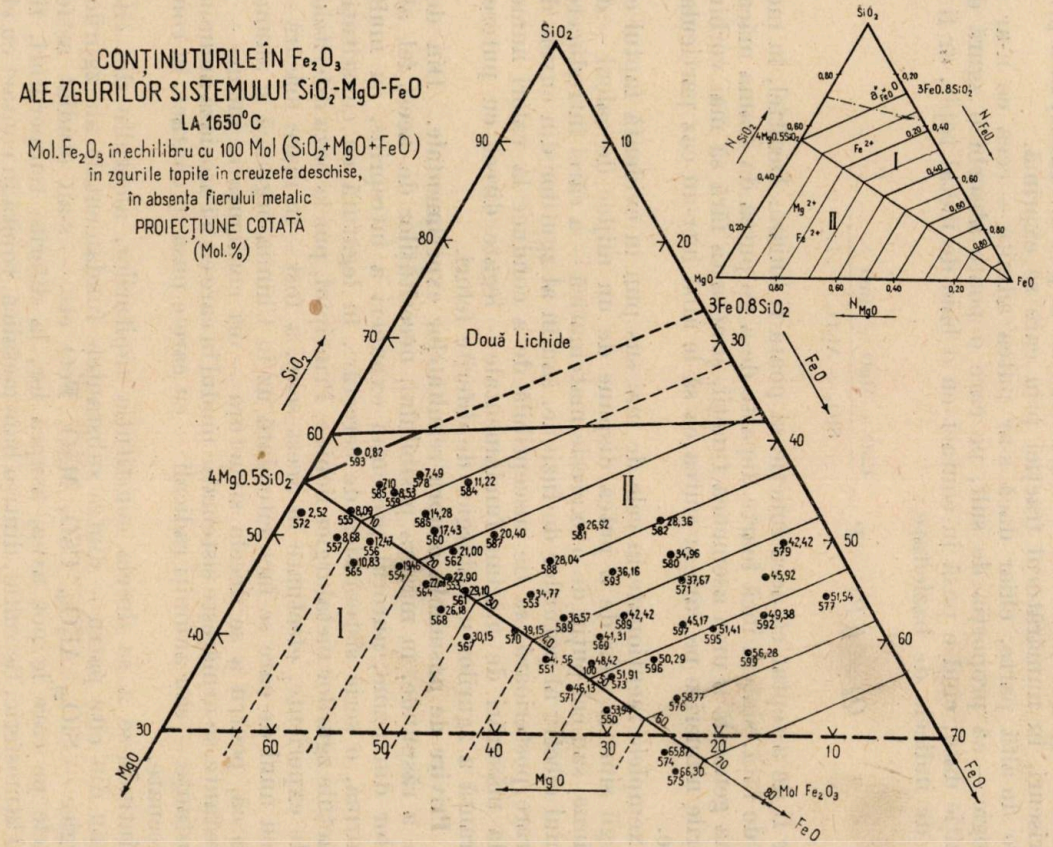


Fig. 1. — Conținuturile în Fe_2O_3 ale zgurilor sistemului SiO_2 — MgO — FeO, topite la 1 650°C, în absența fierului metalic. În vignetă, reactivitățile oxizilor FeO și MgO, în aceleași zguri (schematizată).

Tot aşa, cînd este vorba să se trateze minereuri provenite din zăcăminte de contact — care sînt de obicei foarte magneziene, şi adeseori foarte manganoase — întrebuinţarea acelui indice deschide problema proporţiilor maxime de magnezie şi de oxid manganos, care se pot introduce, fără prea multe riscuri, în numărătorul fracţiei prin care se exprimă.

Pe de-altă parte, chiar dacă s-ar putea admite — ceea ce n-ar fi deloc logic — că proporţia de sulf, pe care o poate absorbi o zgură de compoziţie dată, cînd e pusă în contact cu o baie de metal topit, ar fi o funcţie de indicele de bazicitate :

$$Q_S = f(P) \qquad P = \frac{CaO + MgO + MnO + \ldots}{SiO_2 + Al_2O_3 + \ldots}$$

tot n-ar fi de aşteptat că acea funcţie să poată fi liniară. Dealtfel, în momentul de faţă, sîntem încă foarte departe de a ne putea da seama măcar de forma generală a unei asemenea funcţii, şi aceasta fără să mai vorbim de valorile numerice pe care ar putea ea să le aibă într-un caz particular oarecare.

Exemplele menţionate în cele de mai sus pun în evidenţă faptul că metalurgii simt nevoia de a putea dispune de un mijloc de calcul — de o funcţiune, sau cel puţin de o expresie matematică — a cărei introducere, în calculul efectiv al paturilor de fuziune, sau în al zgurilor din cuvele de desulfurare posterioară, să fie susceptibilă de a conduce la valori numerice — la măsurări de mărimi fundamentale — legate direct cu puterea desulfurantă a zgurilor metalurgice de diferite feluri.

3. Privire de ansamblu asupra rezultatelor experimentale. Din dorinţa de a răspunde, în măsura posibilului, necesităţilor de acest fel ale inginerilor din uzine, autorul prezentei expuneri a întreprins, cu mulţi ani în urmă, o serie sistematică de cercetări, în legătură cu constituţia şi cu reacţiile zgurilor metalurgice lichide. Principiul, pus la baza diferitelor grupe de experienţe, efectuate în acest scop, a fost — în mare măsură — analog cu unul de care se face cîteodată uz în Chimia organică şi anume cu acela că, pentru a se decela structura — ori configuraţia intimă — a unei substanţe, se urmăreşte sistematic modul în care ea îşi asociază anumite alte substanţe — sau anumiţi radicali — cu care e pusă în contact, în condiţii adecuate.

Căutîndu-se a se decela constituţia topiturilor, alcătuite din cîte trei — sau din cîte patru — dintre substanţele fundamentale ale zgurilor metalurgice — SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, FeO etc. — s-au studiat astfel influenţele pe care le pot avea, asupra lor, la diferite temperaturi, fie oxigenul atmosferic, fie sulful, dintr-o baie metalică, topită în contact cu el.

Prin urmare, din punctul de vedere al acţiunilor exterioare puse la contribuţie, cercetările astfel întreprinse se pot despărţi în două grupe, oarecum distincte, dintre care unele s-ar referi la constituţia — sau la puterea oxidantă — a zgurilor elaborării oţelurilor, pe cînd celelalte ar privi mai ales puterea desulfurantă a zgurilor lichide, şi s-ar referi în mod mai special la zgurile de furnal înalt. Acestea, sînt, de altfel, şi titlurile colective ale celor două serii de comunicări, făcute în sesiunile succesive,

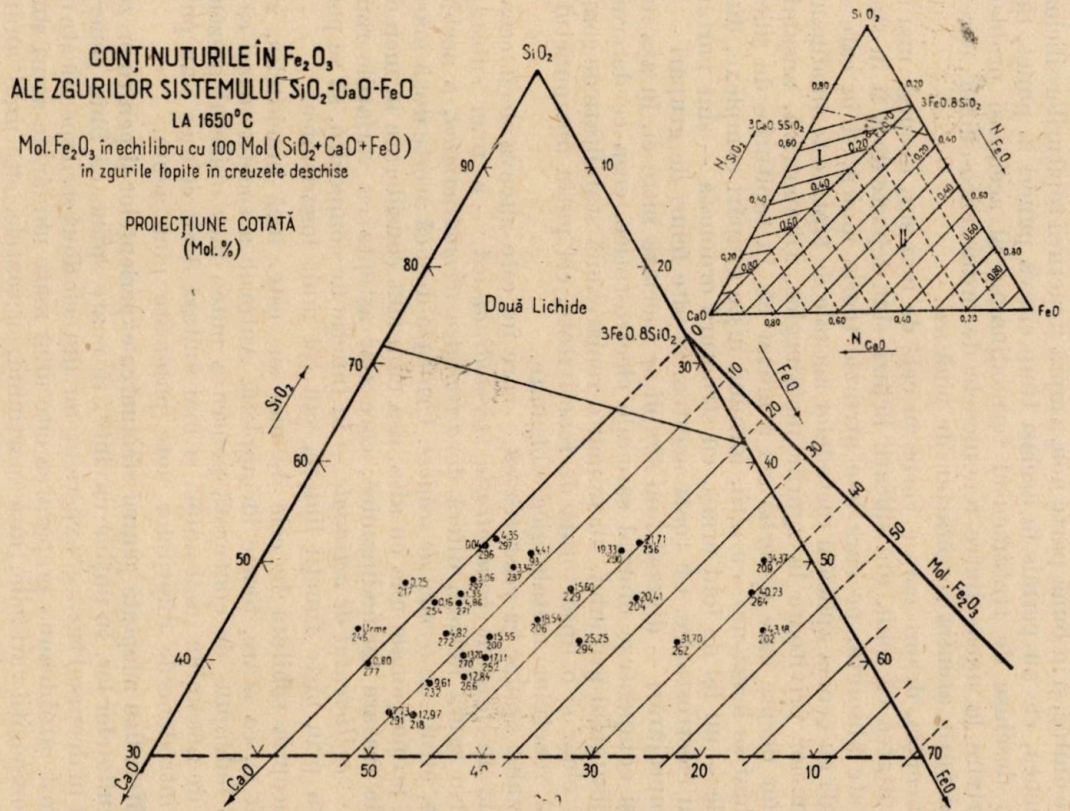


Fig. 2. — Conținuturile în Fe_2O_3 ale zgurilor sistemului SiO_2—CaO—FeO, topite la 1 650°C, în absența fierului metalic. În vignetă, reactivitățile oxizilor FeO și CaO, în aceleași zguri (schematizată).

ale Institutului Politehnic din Bucureşti [1], pentru primele, ale Academiei R.P.R. pentru cele din seria a doua [2].

Indiferent însă de agentul exterior — oxigen, sau sulf — pus la contribuţie, ambele grupe de cercetări au condus la stabilirea unui punct de vedere unitar, şi în bună parte nou, asupra structurii topiturilor silicioase. De asemenea, ele au permis în acelaşi timp cîteva puneri la punct, fie în chestiuni deschise de tratamentul termodinamic al aceloraşi probleme, fie cu privire la unele dintre fenomenele de ordin fizico-chimic, care au atras mai puţin atenţia cercetărilor de pînă azi.

Concepţia, despre care e vorba în cele de mai sus, decurge mai ales din constatarea că ionii, din silicaţii lichizi, sînt departe de a fi în starea de libertate absolută, pe care le-o atribuie teoria ionică, şi în care sînt consideraţi cu ocazia aplicării metodelor actuale de tratare termodinamică a problemelor privitoare la zgurile metalurgice. Dimpotrivă, ansamblul cercetărilor despre care e vorba aci a arătat că, în topiturile de silicaţi, diferiţii ioni se leagă unii cu alţii, formînd nişte grupări complexe, dintre care unele — un fel de ioni uriaşi, cu structură ordonată — sînt purtători de sarcini electrostatice. Cu toate acestea, în alte feluri de grupări — sau în alte împrejurări — diverşii ioni simpli se asociază între ei, în aşa mod, încît să-şi compenseze mutual sarcinile electrostatice, ceea ce determină pentru ansamblul grupului, nu numai o remarcabilă stabilitate de compoziţie, dar chiar şi o lipsă totală de reactivitate, cel puţin din punctul de vedere al reacţiilor metalurgice obişnuite.

Rezultă aşadar că *reactivitatea* — care nu este altceva decît ceea ce se chiamă în prezent *concentraţia termodinamică* — a unei substanţe date, într-o zgură lichidă, diferă de *activitatea termodinamică*, a aceleiaşi substanţe, printr-un *termen de scădere*. Urmează deci că aceste două mărimi nu pot fi proporţionale una cu alta, aşa cum sînt considerate în metodele actuale de tratare termodinamică, care s-ar aştepta ca variaţiile raportului lor — *coeficientul de activitate* — în funcţie de compoziţii, să se poată reprezenta prin nişte funcţii liniare, sau cel mult logaritmice.

Concepţia schiţată în cele de mai sus este, încă bineînţeles, abia la început şi, ca atare, foarte incompletă. Autorul a socotit totuşi că ea este deja îndeajuns de conturată pentru a putea face obiectul prezentei expuneri de ansamblu, mai amplă şi mai unitară decît cele ce s-au putut scrie în introducerile diferitelor note publicate pînă acum.

4. Metodica adoptată pentru efectuarea experienţelor şi pentru prezentarea rezultatelor lor. În puţine cuvinte, se poate spune, că linia generală — urmată în decursul tuturor experienţelor, din cele două serii specificate mai sus — a fost întotdeauna prepararea cîte unui mare număr de zguri sintetice, de compoziţii variabile, însă aparţinînd, cu toatele, cîte unui anumit sistem ternar, ca de exemplu: SiO_2—CaO—Al_2O_3, SiO_2—CaO—MgO, SiO_2—CaO—FeO, SiO_2—MgO—FeO etc.

Fiece grup de zguri, din unul şi acelaşi sistem, a fost topit la o temperatură mai dinainte aleasă — aceeaşi pentru întregul grup — temperatură care a fost menţinută constantă, pe perioada de timp găsită ca necesară pentru realizarea echilibrului fizico-chimic urmărit.

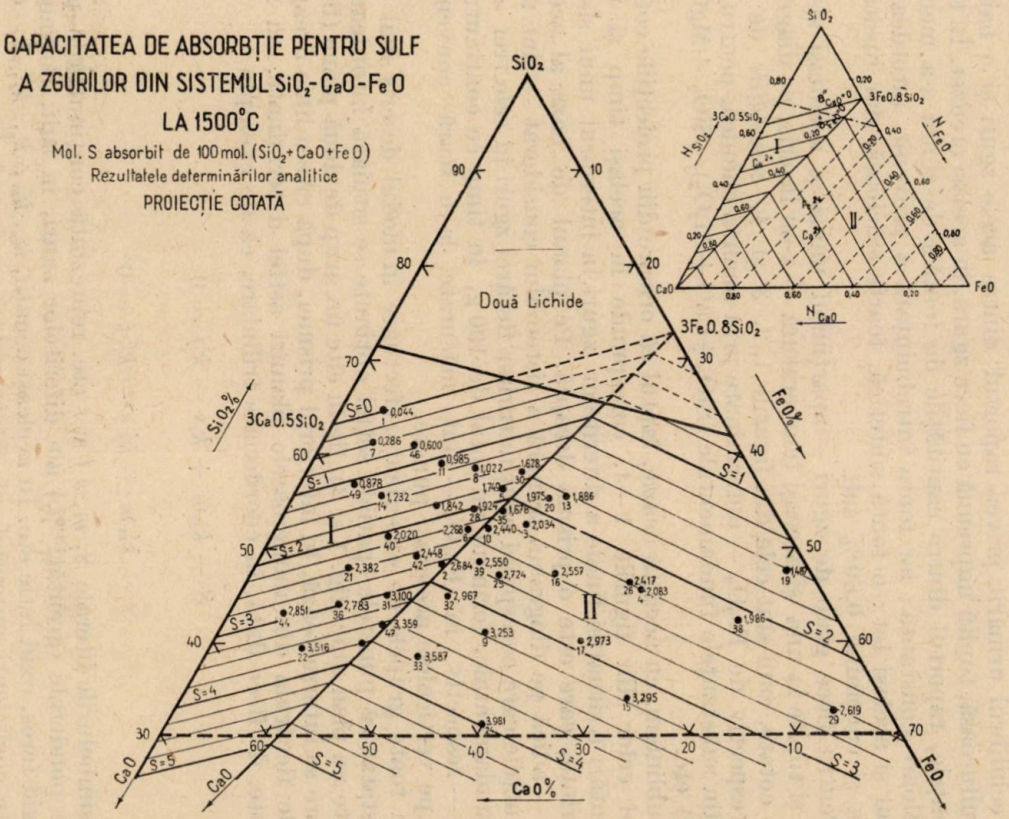


Fig. 3. — Capacitatea de absorbție pentru sulf, a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—FeO, la 1 500°C. În vignetă, reactivitățile FeO și CaO, în aceleași zguri (schematizată).

Pentru seria de experienţe privitoare la puterea oxidantă a zgurilor de oţelărie, acest echilibru s-a referit la raportul cu aerul atmosferic, al zgurilor respective, topite în creuzete deschise şi fără prezenţa vreunei băi de metal lichid.

Dimpotrivă, pentru seria de experienţe privitoare la puterea desulfurantă, echilibrul urmărit privea raportul dintre acele zguri şi o baie de fontă sulfuroasă, topită împreună cu fiece zgură, în acelaşi creuzet. În toate experienţele, raportul dintre cantităţile de fontă şi de zgură s-a menţinut la o valoare constantă; iar fonta întrebuinţată a provenit, întotdeauna, din unul şi acelaşi lot: o fontă sintetică, foarte silicioasă, dar lipsită de mangan şi conţinînd 0,80% sulf.

Pentru fiece grup de zguri — aparţinînd unuia şi aceluiaşi sistem ternar, şi topite la una şi aceeaşi temperatură — s-au înscris, pe diagrame ternare cotate, cum sînt cele din figurile 1, 2, 3 şi 4, *cantităţile* de sulf —sau respectiv de Fe_2O_3 — determinate prin analiza chimică, pentru cîte 100 g din substanţele fundamentale (SiO_2+CaO+Al_2O_3), (SiO_2 +MgO + + FeO) etc.

Subliniem, cu această ocazie, faptul că oricare din proiecţiile cotate, de felul celor din figurile 1—4, corespunde în acelaşi timp şi unei reprezentări a situaţiei finale a diferitelor zguri, în interiorul unui sistem de referinţă, care este o prismă dreaptă. Pe planul de bază al acestei prisme — adică pe diagrama ternară a sistemului considerat — sînt marcate punctele care corespund conţinuturilor fiecărei zguri în cele trei substanţe fundamentale, formînd un total de 100 g, în timp ce conţinuturile în sulf — respectiv în Fe_2O_3 — sînt măsurate, la o scară convenabil aleasă, pe verticalele aceloraşi puncte.

În toate grupele de experienţe, efectuate în modul descris mai sus, s-a constatat că punctele spaţiale astfel obţinute se situiază întotdeauna, fie în cîte un plan unic (fig. 1 şi 3), fie în cîte un grup de două plane (fig. 2 şi 4), care se intersectează, în interiorul prismei, după cîte o linie dreaptă. Ecuaţiile fiecăruia din numeroasele planuri astfel determinate, au fost exprimate, de fiece dată, în coordonate triliniare, ca de exemplu:

$$S - k_m m + k_s s - k_f f = 0$$

sau

$$r - k'_m m + k'_s s - k'_f f = 0$$

în care simbolurile literale S, m, s f şi r etc. reprezintă conţinuturile procentuale ponderale (greutăţi %) ale diferitelor zguri, în sulf, magnezie, silice, oxid feros, oxid feric etc. În aceleaşi ecuaţii, k_m, k'_m, k_s, k'_s, k_f etc. sînt nişte coeficienţi numerici, ale căror valori au fost deduse prin prelucrarea datelor de experienţă, obţinute pentru fiece grup de zguri, şi pentru fiece temperatură, în parte.

Fiecare dintre ecuaţiile astfel determinate reprezintă însă, în acelaşi timp, şi cîte o *relaţie cantitativă*, corespunzătoare echilibrului substanţelor la care se referă, la temperatura la care s-au făcut experienţele respective.

După studiul cîtorva sisteme ternare de acest fel — făcut pentru fiecare la cîte una, sau la cîte mai multe temperaturi, convenabil alese —

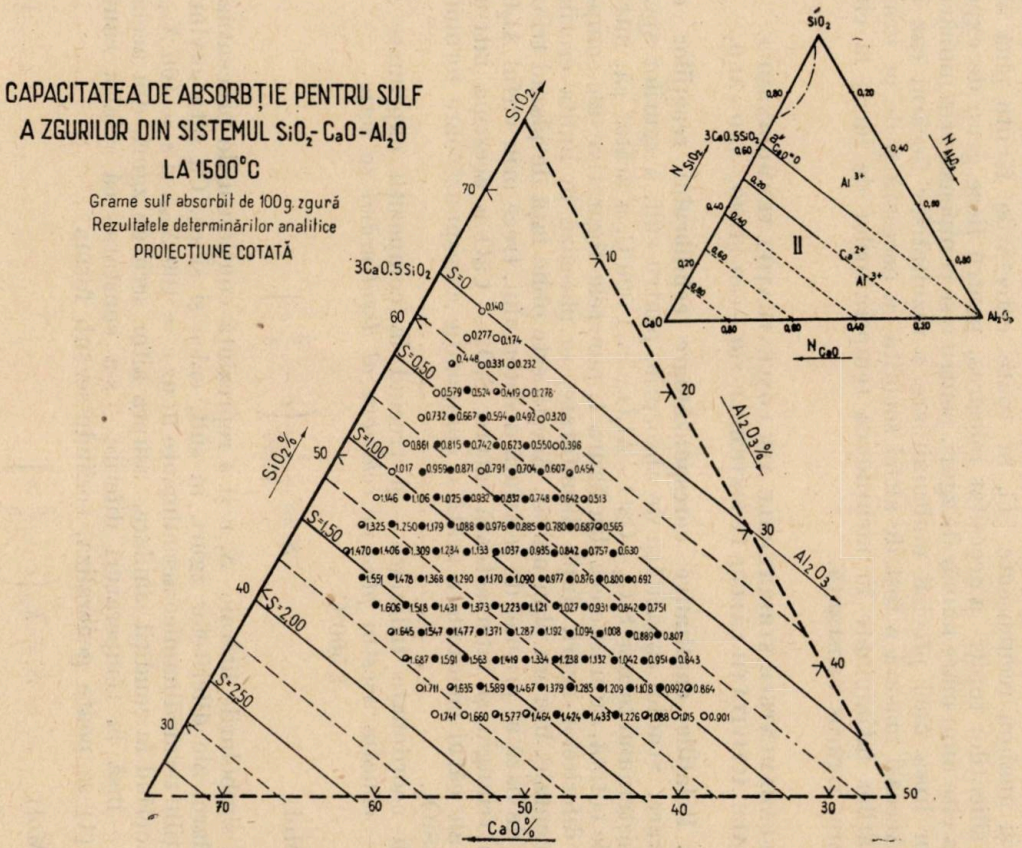


Fig. 4. — Capacitatea de absorbție pentru sulf, a zgurilor sistemului SiO_2—CaO—Al_2O_3, la 1 500°C. — În vignetă, reactivitatea CaO, în aceleași zguri (schematizată).

analogiile, și uneori chiar identitățile, coeficienților numerici, ai relațiilor cantitative, astfel determinate, au permis fie reunirea cîte mai multor relații asemănătoare în cîte una singură, fie abordarea directă a studiului cîte unui sistem cuaternar.

Este de la sine înțeles că multiplicitatea cauzelor de erori, constatate — și unanim recunoscute [4], în toate cercetările făcute pînă azi asupra silicaților topiți — a necesitat folosirea, pentru fiece grup de experiențe, a cîte unui mare număr de zguri, pentru a se compensa prin numărul cazurilor lipsa unei precizii mulțumitoare, a rezultatelor fiecărui caz în parte. Aceeași măsură a fost de altfel socotită ca necesară și de pe urma dificultăților întîmpinate în menținerea temperaturilor de lucru la cîte o valoare, riguros constantă.

A. FUNDAMENTELE STRUCTURALE ALE CONCENTRAȚIEI TERMODINAMICE ȘI ALE ACTIVITĂȚII CALCEI ÎN SISTEMELE SiO_2-CaO ȘI $SiO_2-CaO-Al_2O_3$

5. Relațiile cantitative corespunzătoare echilibrului reacțiilor de desulfurare. Studiul capacității de absorpție, pentru sulf, a zgurilor aparținînd sistemului ternar $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, la 1 500°C, a arătat că, într-o proiecție cotată, cum este cea din figura 4, punctele figurative ale compozițiilor diferitelor zguri, după desulfurare, se plasează în limita erorilor experimentale, într-un plan unitar. Acesta este oblic față de planul triunghiului de bază al prismei de referință a sistemului, trece prin vîrful Al_2O_3 al acelui triunghi și intersectează latura SiO_2 — CaO a acestuia într-un punct, ale cărui coordonate arată o compoziție corespunzătoare formulei $3CaO.5SiO_2$.

În coordonate triliniare — și trecînd la compoziții exprimate în mol% — ecuația acestui *plan de echilibru al desulfurării* se scrie

1 500°C

$$\text{(Mol)} \qquad S = \frac{1}{12{,}50}\left(c - \frac{3}{5}s\right) \qquad (1)$$

în care simbolurile literale S, c și s reprezintă conținuturile procentuale moleculare, ale diferitelor zguri, în sulf, calce și silice. Cu alte cuvinte, în notațiile termodinamice actualmente în uz $c = 100\,N_{CaO}$ și $s = 100\,N_{SiO_2}$.

Lucrînd în condiții similare, asupra altor serii de zguri, din același sistem — însă la temperaturi diferite — s-a constatat că relația cantitativă (1) se poate generaliza, scriindu-se sub forma

$$\text{(Mol)} \qquad S = k_T\left(c - \frac{3}{5}s\right) \qquad (2)$$

k_T fiind ceea ce se poate numi deocamdată un *coeficient de temperatură*. Adevăratul lui sens fizic va fi însă discutat ceva mai departe.

Experiențele despre care e vorba mai sus au arătat că dependența coeficientului k_T față de temperatura absolută se poate exprima prin relația

$$\text{(Mol)} \qquad \log_e\left(1 + \frac{1}{k_T}\right) = \log_e\left(1 + \frac{c}{S}\right) = \frac{2\,843 - T_i}{T_i} \qquad (3)$$

a cărei aplicare practică dă rezultate numerice mulțumitoare, nu numai în intervalul de temperaturi de la 1 425°C la 1 575°C, studiat de autor, ci și pentru temperatura de 1 650°C. Această posibilitate de extindere rezultă din aplicarea ei la rezultatele determinărilor de capacități de absorpție, pentru sulf, făcute de către F. D. Richardson și C. J. B. Fincham [5], pe baza unor principii de lucru complet diferite, și anume prin absorbția sulfului, dintr-un curent gazos, în absența oricărei băi metalice.

6. Concentrația termodinamică a calcei în zgurile lichide ternare $SiO_2-CaO-Al_2O_3$. Într-un sistem prismatic de coordonate — care ar avea ca bază triunghiul echilateral $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ și în care proporțiile de sulf ar fi reprezentate, la o scară convenabilă, pe verticale (fig. 4), relația cantitativă (2) este de fapt ecuația unui fascicul de plane. Toate aceste plane se intersectează împreună după dreapta $3CaO.5SiO_2-Al_2O_3$, din planul de bază al prismei (pentru aceasta $S = 0$). Rezultă de-aci că toate zgurile sistemului $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ cuprind, în alcătuirea lor, niște grupări de particule materiale, în care cîte trei cationi Ca^{2+} sînt asociați —într-un fel sau într-altul — cu cîte cinci anioni SiO_4^{4-}. Această asociere duce la compensarea sarcinilor electrostatice ale tuturor cationilor grupați, în așa mod încît, în ansamblul lor, grupările astfel rezultate sînt inactive din punctul de vedere al desulfurării.

Aceeași lipsă de *reactivitate*, din punctul de vedere al desulfurării, se constată de altfel și în cazul cationilor Al^{3+}, cel puțin dacă proporția acestora nu este prea mare. Ea nu e influențată de faptul dacă ionii Al^{3+} sînt liberi, ori asociați, fie numai între ei, fie și cu anioni O^{2-}, sub o formă sau sub alta.

Din cele arătate pînă aci, rezultă că acțiunea desulfurantă, a oricăreia din zgurile sistemului considerat, trebuie atribuită exclusiv calcei; dar nu totalității calcei prezente, ci numai prisosului din această substanță, rămas *disponibil pentru desulfurare*, după angajarea întregii cantități de silice prezentă, în formarea de grupări inactive $3CaO \cdot 5SiO_2$.

7. Activitatea termodinamică a calcei în zgurile lichide binare SiO_2-CaO. Cele de mai sus arată că expresia din interiorul parantezei formulei (2) nu reprezintă de fapt nimic altceva decît *concentrația termodinamică* a calcei, din punctul de vedere al desulfurării, în zgurile la care se referă, și aceasta conform însăși definiției activității termodinamice. În adevăr, această activitate se referă la cantitatea dintr-o anumită substanță, care este efectiv disponibilă *pentru o reacție dată*. Cu alte cuvinte expresia

$$a''_{CaO} = c - \frac{3}{5} s \qquad (4)$$

reprezintă însăși activitatea — *sau mai corect reactivitatea* — termodinamică a calcei, în zgurile respective (fig. 5*a*). Această reactivitate este raportată la calcea pură lichidă (în stare de suprafuziune), dar nu absolut liberă, ci presupusă în același sistem de legătură, sau de asociații — deocamdată necunoscut — în care se află efectiv ionii săi Ca^{2+}, în zgurile de compoziții cuprinse în intervalul studiat.

Un corolar direct, al acestei stări de lucruri, este acela că coeficientul k_T reprezintă, în fond, *capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a calcei*, considerată în condițiile mai sus specificate.

Interpretarea fizică a relației (2) — și a altora, asemănătoare — nu poate fi așadar decît următoarea: O anumită cantitate de silice topită nu poate exercita, la o anumită temperatură, nici o acțiune desulfurantă asupra unei băi de fontă sulfuroasă, cu care s-ar afla în contact. Această

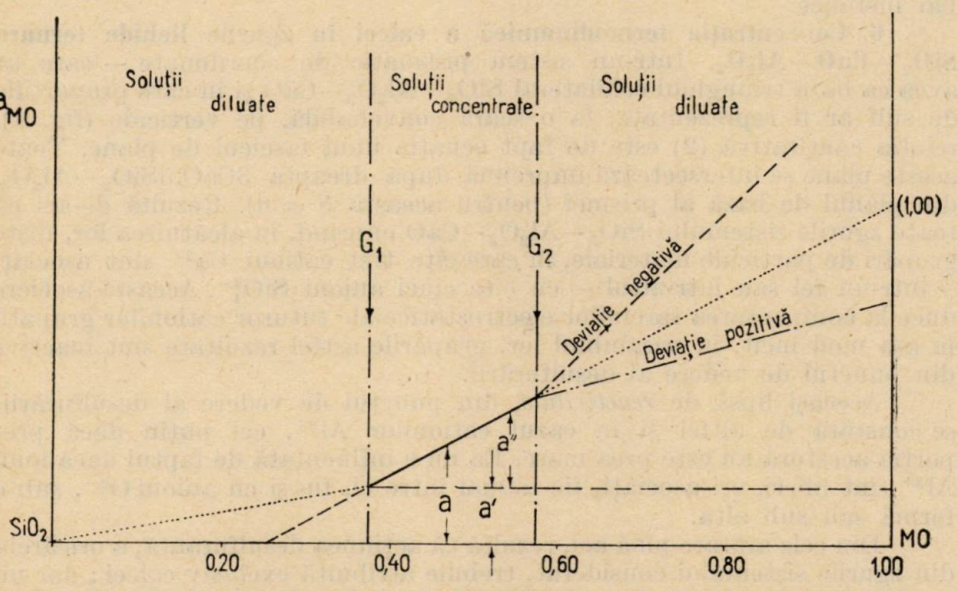


Fig. 5. — Reactivitatea și activitatea termodinamică a unui oxid MO, în sistemul SiO_2—MO.

lipsă de reactivitate — din punctul de vedere al desulfurării — se menține chiar dacă silicei i-se fac adause progresive dintr-un oxid „bazic" oarecare — de exemplu, de calce — și aceasta pînă în momentul în care, în zgura astfel formată, întreaga cantitate de silice prezentă ajunge să fie angajată în formarea de grupări $3CaO.5SiO_2$ (punctul G_1, în figura 6).

Din acest moment încolo, însă, orice adaus suplimentar de oxid „bazic" MO începe să exercite o acțiune desulfurantă. Aceasta trebuie atribuită faptului că ionii M^{2+} suplimentari — asociați sau nu cu anionii SiO_4^{4-} — se leagă cu o parte din anionii S^{2-} din fontă, într-o măsură care depinde de temperatură. În cazul adauselor de calce, compoziția soluțiilor calco-sulfuroase astfel formate corespunde formulei $k_T Ca^{2+} \cdot SiO_4^{4-}$ și depinde de temperatura absolută în modul exprimat prin ecuația (3).

Prin urmare, din punctul de vedere al desulfurării, reactivitatea a''_{MO}, a oxidului adăugat, este nulă de la început și pînă în momentul angajării întregei cantități de silice în formarea de grupări G_1. Aceasta nu înseamnează însă că — în același interval de compoziții — adevărata activitate termodinamică a oxidului ar fi și ea nulă. Dimpotrivă, în intervalul

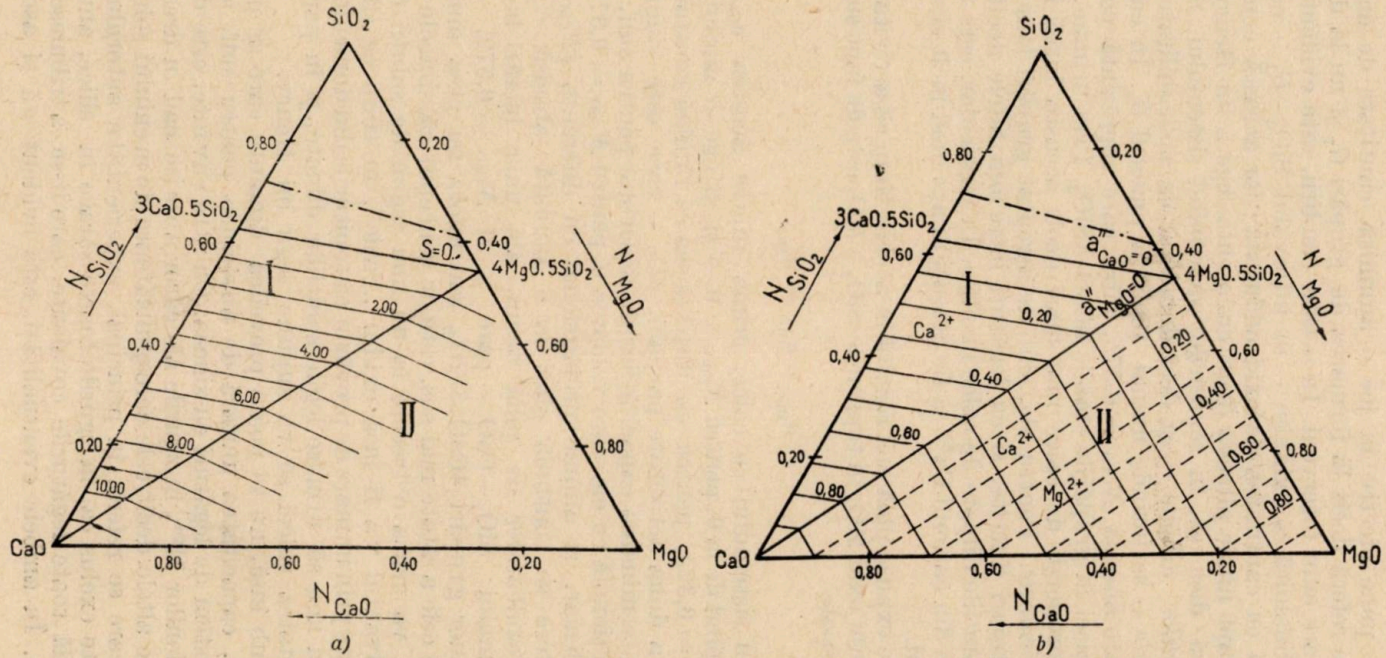


Fig. 6. — Schematizate. Reactivităţi şi cationi disponibili în sistemul SiO_2—CaO—MgO.
a) Capacitatea de absorbţie pentru sulf la 1 500°C. *b*) Reactivităţile calcei şi magneziei°.

respectiv, se pune efectiv în joc o anumită cantitate de energie; dar aceasta nu se referă decît la formarea de grupări G_1 și nu la desulfurare, care nici nu are cum interveni. În aceste condiții, este evident că activitatea termodinamică a oxidului — în intervalul SiO_2—G_1 — este efectiv proporțională cu cantitatea de oxid adăugată; iar această constatare nu exprimă de fapt nimic altceva decît cunoscuta lege a lui Henry.

Urmează deci că, în topiturile aparținînd sistemului SiO_2—CaO, regimul *soluțiilor diluate* — și deci domeniul de aplicabilitate al legilor *soluțiilor ideale* — se întinde numai pînă la punctul G_1. În cazul calcei, acest punct are abscisa $N_{CaO} = 0{,}375$, cifră care reprezintă concentrația analitică a calcei în grupările stabile $3CaO \cdot 5SiO_2$. Prin urmare, topiturile care conțin proporții de calce mai mari decît aceasta intră în regimul *soluțiilor concentrate*. Pentru ele, sînt de așteptat grupări ionice, cu configurații de tipuri diferite, și cu legături între ioni, altele decît cele care intervin în soluțiile diluate de calce în silice. În particular, este necesar ca, în ele, o parte din cationii Ca^{2+} să fie atașați în așa mod încît ei să se poată lega cu sulful.

Din cele expuse pînă aci, rezultă în același timp că activitatea termodinamică a unui oxid MO, în topiturile SiO_2—MO, este de fapt suma a două activități parțiale

$$a_{MO} = a'_{MO} + a''_{MO} \tag{5}$$

În cazul sistemului cu calce, prima dintre acestea a_{CaO}, variază liniar — începînd de la 0, pentru $N_{CaO} = 0$ — și atinge o anumită valoare, pentru $N_{CaO} = 0{,}375$, pentru ca după aceea să rămînă constantă.

Cea de a doua activitate parțială, a''_{CaO} — care este singura măsurabilă prin determinarea capacităților de absorbție pentru sulf, din cauză că este proporțională cu ele — are valoarea 0, pentru $N_{CaO} = 0{,}375$, de unde încolo crește liniar, și anume proporțional cu diferența $(N_{CaO} - 0{,}375)$. Această creștere se continuă pînă la o anumită abscisă G_2, care — — conform rezultatelor de pînă acum, ale unor lucrări încă în curs, asupra sistemului SiO_2—CaO — pare a fi $N_{CaO} = 0{,}572$, cifră care corespunde unor grupări $4CaO.3SiO_2$, sau unora nu prea mult diferite.

Față de cele arătate mai sus, este de conceput că, dincolo de abscisa punctului G_2, va urma o trecere la un nou regim de soluții diluate. În acestea, dizolvantul va fi însă oxidul „bazic", în timp ce silicea va fi dizolvatul. Este prin urmare de prevăzut că topiturile din domeniul respectiv vor trebui din nou să urmeze legile soluțiilor diluate, și în particular că, în ele, activitatea silicei se va supune legii lui Henry.

În schimb însă, nu se poate prevedea dinainte care ar putea fi, în acel domeniu, capacitatea unitară de absorbție pentru sulf, a oxidului, în noul său sistem de legături cu silicea. Cu alte cuvinte, este de așteptat ca legăturile ionilor M^{2+}, în zgurile ale căror abscise cad în dreapta punctului G_2, să fie altele decît cele corespunzătoare domeniului soluțiilor concentrate, la care se referă, în principal, experiențele autorului. De asemenea, nu este exclus ca, în zgurile foarte sărace în silice, anumiți oxizi să nu-și piardă toate legăturile covalente, care li-se atribuiesc cînd sînt în stare pură. În ambele eventualități, este evident că și asociațiile de

particule materiale sulfuroase — cărora li-se datorește desulfurarea — vor putea, în principiu, să aibă compoziții și configurații diferite de cele de pînă aci, ceea ce ar putea face eventual ca valorile capacității unitare de absorbție pentru sulf să fie și ele altele, astfel încît să nu se mai poată încadra în ecuația logaritmică (3).

8. Aspecte posibile ale variației reactivității calcei în topiturile ternare $SiO_2-CaO-Al_2O_3$. După cum s-a văzut din cele ce preced, în zgurile sărace în alumină, ale sistemului ternar $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, pentru proporțiile mici de calce, intervine la început formarea de grupări ionice $3CaO.5SiO_2$. Acestea sînt inactive din punctul de vedere al desulfurării, adică sînt stabile în prezența sulfului din băile metalice, din care cauză, reactivitatea a'_{CaO} a calcei este nulă pînă la $N_{CaO} = 0{,}375$. Autorul n-a avut încă ocazia să studieze modul de variație al reactivității calcei în topiturile bogate în alumină, ale aceluiași sistem ternar, și nici în acelea ale sistemului binar $CaO-Al_2O_3$, în care prezența mai multor eutectice poate fi considerată ca un indiciu de existența unuia, sau mai multor tipuri de grupări stabile, ale căror compoziții s-ar exprima prin formule de tipul $pCaO.qAl_2O_3$.

Dacă însă într-adevăr cele constatate pentru zgurile sistemului ternar $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ sărace în alumină se vor dovedi valabile și pentru cele foarte aluminoase, aceasta ar arăta că legăturile dintre particulele materiale care cuprind ioni CaO^{2+} și cele care cuprind ioni Al^{3+} — indiferent dacă acești ioni sînt simpli ori asociați cu anioni O^{-2} — nu împiedică desulfurarea. Aceasta ar însemna fie că acele legături ar fi mai slabe decît cele care asigură formarea grupărilor $3CaO.5SiO_2$, fie că însăși grupările ionice $pCaO.qAl_2O_3$ ar fi capabile să capteze un număr oarecare de ioni S^{2-}, depe urma unei compensări incomplete a sarcinilor cationilor pe care-i cuprind.

Oricum ar sta însă lucrurile, cele discutate mai sus arată posibilitatea ca, în cazuri altele decît cele considerate, grupările $pCaO.qAl_2O_3$ să poată rezista anumitor acțiuni venite din afară, cum ar fi acelea ale unor anioni mai slabi decît cei de sulf, sau chiar la ale acestora, dacă potențialul lor chimic ar fi mai redus decît cel la care se află în băile de fontă care au servit în experiențele autorului.

B. CONCLUZIUNI PRIVITOARE LA CONSTITUȚIA ZGURILOR METALURGICE LICHIDE

9. Cîteva precizări relative la grupările stabile din zgurile topite. Studiind comportarea, față de acțiunea sulfului și față de a oxigenului, a zgurilor dintr-o întreagă serie de sisteme ternare, autorul a decelat — ce e drept numai într-un mod indirect — existența, în acele mase lichide, a cîtorva noi grupări de ioni, stabile din punctul de vedere al acelor acțiuni, și ale căror compoziții sînt date de formulele $4MgO.5SiO_2$, $3FeO.8SiO_2$, $3MnO.10SiO_2$ și $BaO.3SiO_2$. Această stabilitate denotă faptul că, în fiecare din grupările de acest fel, sarcinile electrostatice pozitive sînt compensate prin cele negative, ale anionilor participanți, astfel încît alți anioni — desigur mai slabi — veniți din afară, să tre-

buiască să rămînă fără vreo influență asupra configurațiilor lor. Făcînd o apropiere între această constatare și între un fenomen bine cunoscut în cazul aliajelor metalice, se poate spune că lucrurile se petrec ca și cum anionii SiO_4^{4-} ar exercita o acțiune protectoare asupra cationilor, angajați împreună cu ei, în aceeași structură.

Cît despre compozițiile exacte ale grupărilor inactive de acest fel, nu se poate preciza deocamdată dacă — și în ce măsură — fiecare dintre speciile de ioni, din care sînt alcătuite, rămîne legată cu numărul de ioni de oxigen care corespunde exact formulei chimice a fiecăruia din oxizii CaO, MgO, SiO_2 etc. Tot ce se poate afirma, cu destulă siguranță, în momentul de față, în această ordine de idei, este numai că compozițiile acelor grupări corespund unor rapoarte ionice bine determinate, ca de exemplu

$$\frac{N_{Ca^{2+}}}{N_{Si^{4+}}} = \frac{3}{5} \qquad \frac{N_{Mg^{2+}}}{N_{Si^{4+}}} = \frac{4}{5} \qquad \frac{N_{Ba^{2+}}}{N_{Si^{4+}}} = \frac{1}{3} \text{ etc.}$$

Este totuși foarte probabil ca numărul anionilor O^{2-}, care intră în alcătuirea fiecărei grupări stabile de acest fel, să fie efectiv cel care rezultă din formula chimică ce i-a fost atribuită. Această părere este bazată pe un lucru bine cunoscut cu privire la constituția silicei și a silicaților solizi. Este vorba de faptul că compozițiile chimice ale acestor substanțe continuă să poată fi încadrate în formule chimice ca SiO_2, $CaO \cdot SiO_2$, $2MgO \cdot SiO_2$ etc. și aceasta cu toate că s-a recunoscut că structurile lor sînt alcătuite din tetraedri SiO_4^{4-} și din ioni Ca^{2+}, Mg^{2+} etc., legați între ei într-un mod sau într-altul.

Este de observat, de altfel, că acest din urmă mod de a privi structurile silicei și silicaților solizi nu e nici decum în contradicție — ci, dimpotrivă, în acord — cu cel care consideră că structura cristobalitei corespunde unei rețele cubice, că rețeaua tridinitei este trigonală, și așa mai departe.

10. Legături între ionii zgurilor lichide. Grupări stabile și ioni complecși. Numeroasele tentative, care s-au încercat întotdeauna, în scopul de a obține rezultate acceptabile, aplicînd zgurilor lichide diferitele legi ale Chimiei fizice, au arătat cu prisosință că silicații topiți nu sînt, în imensa majoritate a cazurilor, nici niște lichide perfecte, cărora să li-se poată aplica în totul legile în chestiune, și nici cel puțin niște soluții regulate, care să urmeze acele legi fie măcar numai în parte. Această ipoteză a fost mult întărită prin rezultatele recente ale studiilor asupra activităților termodinamice ale substanțelor din care sînt alcătuiți silicații topiți, studii care au arătat că variațiile acestor activități se abat, într-un mod foarte pregnant, de la idealitate.

O urmare inevitabilă a acestei stări de lucruri este aceea că, *din punctul de vedere al structurilor*, aplicarea metodelor termodinamice la tratarea problemelor privitoare la silicații topiți — metode care se bazează aproape exclusiv pe ipoteza ionilor complet liberi — este obligată fie să facă eforturi fără nici un progres, cum de altfel este și cazul de la o vreme, fie să admită că — după cum se exprimă profesorul M. Rey [6] — „există... în zgurile topite... ioni, mai mult sau mai puțin liberi și mai mult sau mai puțin asociați".

În opoziție cu această situație, rezultatele trecute în revistă, în cadrul prezentei expuneri, constituie tot atîtea dovezi de prezența — pînă aci numai bănuită — a unor asociații de ioni. Aceste rezultate au permis, nu numai schițarea mecanismelor de asociere, dar chiar și precizarea, cel puțin în anumite cazuri, a compozițiilor lor, fie de ansamblu, fie numai ale nucleelor lor, mai stabile. De asemenea, s-au putut determina și unele relații cantitative între numerele ionilor, de diferite specii, care iau parte la alcătuirea lor, în funcție de compoziția fiecărei zguri, considerată în ansamblul ei și în condițiile echilibrelor care se stabilesc la diferite temperaturi. Ceva mai mult, unele dintre fenomenele, puse în evidență în cursul acelorași cercetări, reprezintă dovezi serioase că forțele care asigură stabilitatea grupărilor ionice astfel formate sînt de natură electrostatică și că valorile lor depind în mod direct de razele diferiților ioni, adică de distanțele acestora dela unul la altul.

Toate aceste concluzii sînt de altfel în perfectă concordanță cu părerile actuale asupra stării lichide a materiei, conform cărora se admite că fazele lichide ar putea fi formate din blocuri — adică din pachete reticulare — cuprinzînd fiecare cîte un număr mai mare sau mai mic de ioni, cu alte cuvinte corespunzînd unei ordonări mai întinse, sau mai restrînse.

Este ușor de conceput că o compensare parțială a sarcinilor electrostatice, ale diferiților ioni asociați unii cu alții, va da blocului, considerat în ansamblul lui, caracterul unui ion unitar. După condițiile din mediul înconjurător, asemenea ioni uriași pot fi capabili să capteze și alți ioni din afară — cum ar fi S^{2-}, O^{2-}, etc. — suferind, la nevoie, chiar unele modificări ale sistemului lor de legături interioare. Dimpotrivă, aceleași blocuri ar putea fi susceptibile și de a pierde, sub influența ionilor din mediul exterior, unele dintre particulele materiale mai slab legate de restul blocului, asemenea pierderi putînd merge pînă la desgolirea completă a miezurilor lor stabile, adică a grupărilor $3CaO.5SiO_2$, $3FeO.8SiO_2$, $4MgO.5SiO_2$ etc.

Este de observat, de altfel, că asemenea compensări incomplete ale sarcinilor electrostatice, ale diverșilor ioni care alcătuiesc un asemenea bloc, pot constitui în același timp și explicația cea mai simplă — și totodată cea mai logică — a stărilor de ionizare, precum și a proprietăților de natură electrică a zgurilor lichide, și în particular a marei conductibilități a unora dintre ele.

Dimpotrivă, o compensare foarte înaintată a sarcinilor electrostatice, ale acelorași ioni, trebuie să ducă fie la o lipsă totală de reactivitate, fie cel mult la o oarecare mărire a grupărilor deja existente, prin alăturarea altor grupe de ioni, pe baza unor efecte de polarizare, care nu pot însă interveni decît în absența oricăror ioni de semn contrar din mediul înconjurător.

11. Mecanismele de formare ale blocurilor reticulare ionice. Concepția unei asemănări între structurile silicaților topiți și între structura silicei solide și a celei lichide — concepție de la care au și pornit ideile actuale asupra structurii zgurilor lichide — a condus la părerea că, și în starea lichidă, ca și în cea solidă, unii dintre ionii centrali Si^{4+}, ai unora dintre tetraedrii de silice, ar putea fi înlocuiți prin ioni Al^{3+}. Această înlo-

cuire s-ar face într-o măsură încă nedeterminată, dar care va trebui pusă în legătură, atît cu numărul de coordinare, cît și cu raza acestor din urmă ioni.

Mecanismul substituțiilor s-ar putea de altfel extinde — după părerea autorului — și la alți ioni, cu comportări încă și mai diferite de ale ionului Si^{4+}. Cu alte cuvinte, nu ar fi exclus ca chiar și ionii Ca^{2+} să intervină în rețeaua tetraedrilor de silice. Este de observat totuși că intervențiile de acest fel sînt de natură a aduce după sine și unele modificări mai serioase ale sistemului de legături care asigură stabilitatea grupărilor afectate.

Pentru acest motiv, este preferabil ca structurile blocurilor ionice să fie privite sub un alt aspect, și anume sub acela care consideră că tetraedrii de silice nu sînt decît inserțiuni în niște suprastructuri, ca de exemplu în rețeaua cubică a cristobalitei, ori într-a unei olivine, sau a unui piroxen. Cu chipul acesta, se ajunge la a concepe putința unor substituiri cari să nu afecteze numai cationii simpli, ci chiar și particule materiale mai mari, cum ar fi niște grupe formate din acești cationi, în asociere cu un număr oarecare de anioni O^{2-}.

De altfel, ambele moduri de a privi o rețea cristalină sînt echivalente, cu condiția de a se ține seama de sistemul de legături interne, precum și de coordinarea care revine fiecăruia dintre ionii afectați de substituțiile considerate. Căci, în definitiv, nu e vorba decît de o rețea de anioni O^{2-}, care ar avea de suferit modificările pe care le implică asocierile acestor anioni cu niște cationi, de o specie, sau de alta.

De altfel, orice substituție depinde, în ultimă analiză, de forțele de atracție pentru oxigen, acestea fiind în același timp și legile de bază care permit trecerea de la o grupare ionică oarecare — cum ar fi $3CaO.5SiO_2$ — la alte grupări, ca de exemplu $4MgO.5SiO_2$, $3FeO.8SiO_2$ etc.

Oricum ar fi însă lucrurile, cîteva dintre rezultatele unor cercetări încă în curs par să arate că — cel puțin în cazul zgurilor din sistemul SiO_2—CaO — mecanismele de substituție, sau de inserție, intervin mai ales în formarea soluțiilor diluate de calce în silice.

Dimpotrivă, formarea ionilor complecși ai soluțiilor concentrate pare a fi de atribuit mai degrabă unor fenomene de polarizare, care duc la formarea de *soluții de învăluire*, mai susceptibile de a suferi, într-un mod sau într-altul, acțiunile agresive venite din afara lor (sulf, oxigen etc.).

Să observăm în sfîrșit că, în anumite soluții *terminale* — care sînt întotdeauna soluții diluate — este de așteptat să se poată întîlni, mult mai adesea decît în cele de compoziții mijlocii, legături între ioni identici, fie ei simpli sau complecși. Așa de exemplu, se poate întîmpla ca în soluțiile diluate din domeniile terminale, bogate în FeO, ale sistemelor binare care îl conțin, acest oxid să-și poată păstra — pînă la o anumită diluție — o parte din legăturile covalente, pe care le are atunci cînd este pur și în stare solidă. Aceste legături vor fi așadar suplimentare față cu situația considerată ca normală, adică prin comparație cu cea care există în soluțiile mai sărace în FeO. Acest fapt constituie, după părerea autorului, cea mai logică — și în același timp cea mai simplă — interpretare a așa-ziselor „deviații pozitive", față cu idealitatea.

12. Principiile fundamentale ale cineticii reacțiilor zgurilor lichide. După cum s-a precizat deja, în cadrul paragrafelor 3 și 4, rezultatele expe-

rimentale sintetizate în prezenta expunere pun în evidență faptul că — de exemplu, în zgurile sistemului SiO_2—CaO—numai o parte din calce, iar nu totalitatea ei, este capabilă să se asocieze cu sulful, în timp ce reactivitatea restului din această substanță este anihilată de aceea a silicei. Această constatare nu denotă însă neapărat că zgurile complet topite ar reprezenta ceva de felul unui amestec de două faze, cu alte cuvinte că ar fi constituite din particule materiale de două specii diferite. De asemenea, n-ar fi justificat să se deducă de-aci nici concluzia că, în zgurile lichide, ar trebui neapărat să existe unele grupări de particule, în care calcea ar fi legată de silice în mod mai strîns decît în altele, astfel ca legăturile acestora din urmă să poată ceda sub acțiunea exercitată de sulf.

O interpretare justă a fenomenului discutat nu implică decît faptul că configurația structurală — fie mai întinsă, fie limitată numai la o ordine foarte apropiată — a zgurilor lichide, nu poate accepta decît o proporție fixă și bine definită de particule de calce, a căror asociere cu silicea să poată prezenta un caracter de permanență. Dimpotrivă, ionii Ca^{2+} supranumerari se pot alătura și ei blocurilor existente, însă legăturile lor sînt îndeajuns de slabe pentru a trebui să cedeze, fie complet, fie numai în parte, sub acțiunea anionilor din mediul înconjurător, S^{-2}, O^{-2}, sau alții.

După cum se poate constata cu destulă ușurință, dintre cele două alternative discutate, prima este cea care se potrivește mai bine cu marea stabilitate a grupărilor inactive $3CaO.5SiO_2$, $4MgO.5SiO_2$, etc. și aceasta cu atît mai mult cu cît, conform constatărilor deja expuse, acele grupări au comportări ideale în zgurile saturate în sulf, adică așa cum rezultă de la desulfurare.

A doua alternativă nu este însă nici ea neglijabilă. Sensul ei este acela că sulful s-ar lega cu cationii periferici ai blocurilor ionice, care ar continua însă să rămînă mai departe legați de acele blocuri. În această ipoteză, cationii supranumerari ar constitui un fel de punți, prin intermediul cărora acei ioni complecși ar fi capabili să capteze sulful din băile metalice.

Pe de altă parte însă, acțiunea anionilor veniți din afară ar putea să nu se limiteze numai la fenomene de captare. Ea poate, tot atît de bine, să se mai manifesteze și prin unele modificări în structura internă a ionilor complecși. Cu alte cuvinte, n-ar fi exclus — deși este neverosimil — ca, în absența unor astfel de acțiuni, compozițiile miezurilor ionilor complecși să fie altele decît cele care rezultă din formulele $3CaO.5SiO_2$, $4MgO.5SiO_2$ etc. astfel încît atît acestea din urmă, cît și configurațiile care le corespund, să nu fie decît niște rezultate ale remanierilor și ale regrupărilor, suferite de acele miezuri sub influența anionilor din mediul înconjurător.

Cele discutate mai sus arată în definitiv că, într-o alternativă ca și în cealaltă, se ajunge în cele din urmă la stabilirea unor imagini plastice —pe cît de simple, tot pe atît de sugestive — cu privire la diferitele acțiuni —de desulfurare sau de defosforare, de oxidare sau de desoxidare, etc. — pe care zgurile sînt capabile să le exercite asupra băilor metalice cu care sînt puse în contact. Se constată cu chipul acesta că, în toate aceste acțiuni, reactivitățile tuturor zgurilor metalurgice sînt măsurabile prin proporțiile

diferiților lor ioni — SiO_4^{4-}, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc. — care nu sînt angajați în formarea de grupări stabile, acestea neputînd fi altfel decît inactive.

13. Starea sulfului în zgurile lichide. După cum s-a arătat la locul cuvenit, zgurile oricăruia din sistemele studiate sînt — sau nu sînt — capabile să exercite o acțiune desulfurantă, după cum conțin — ori nu conțin — un prisos de cationi, peste proporția necesară angajării totalității silicei prezente în formarea de entități stabile. Cele discutate asupra structurii zgurilor lichide nu implică deloc, ca o condiție *sine qua non*, necesitatea ca acești ioni să fie absolut liberi. Dimpotrivă, ei pot continua să facă parte din alcătuirea unui bloc reticular complex, în care jocul compensării sarcinilor electrostatice — sau chiar influența ionilor S^{2-} din baia metalică — a putut creea un excedent de sarcini electrice pozitive.

Nu există, prin urmare, nici un fel de motiv care să pledeze *a priori* în favoarea unei lipse totale a ionilor O^{2-} din grupările, formate într-un mod sau într-altul. Părerea, demult încetățenită în metalurgia practică, că sulful s-ar afla, în zguri, sub forma de compuși CaS, MnS etc. nu-și găsește un sprijin decît în singura constatare că, în cuptoarele metalurgice, desulfurarea necesită un mediu reductor, sau cel puțin unul neutru. Este cazul să recunoaștem că această constatare constituie un argument prea puțin temeinic pentru stabilirea unuia dintre fenomenele cele mai importante ale Metalurgiei. De altfel, după cum se va vedea ceva mai departe — și în complet acord cu părerile celor mai de seamă cercetători ai Metalurgiei științifice — totul se reduce, în cazul de față, la afinitatea anumitor cationi față de anionul O^{2-}, mai mare decît cea pe care o au față de anionul S^{2-}.

Pe de altă parte, însăși faptul că în formula (3) — care dă de fapt variațiile de compoziții ale grupărilor ionice k_T CaO.S, în funcție de temperatură — intră temperatura de topire a calcei, în grade absolute (2 843°K), pare să fie în legătură cu prezența oxigenului în zgurile respective. Din acest punct de vedere, merită o subliniere și faptul că numeroși cercetători, care au făcut analize minuțioase de zguri — între alții F. D. Richardson și C. J. B. Fincham [5] — au constatat, în multe din ele, și prezența ionului sulfuric — adică, de fapt, a oxigenului — alături de aceea a ionului de sulf. Ceva mai mult, în unele dintre lucrările de acest fel, se menționează faptul că proporția ionilor sulfurici variază în funcție de temperatură.

C. FUNDAMENTELE STRUCTURALE ALE CONCENTRAȚIILOR ȘI ACTIVITĂȚILOR TERMODINAMICE, ALE DIFERIȚILOR CATIONI, ÎN ZGURILE COMPLEXE

14. Privire de ansamblu. Studiind, în modul arătat, echilibrele — fie față cu oxigenul, fie față cu sulful — ale diferitelor sisteme de zguri ternare deja menționate, s-a ajuns la stabilirea unei întregi serii de relații cantitative, privitoare la asemenea echilibre, corespunzînd la diferite temperaturi.

Spre deosebire însă de cazul sistemelor ternare cu alumină — substanță care, în toate cazurile studiate, s-a dovedit a fi complet lipsită de

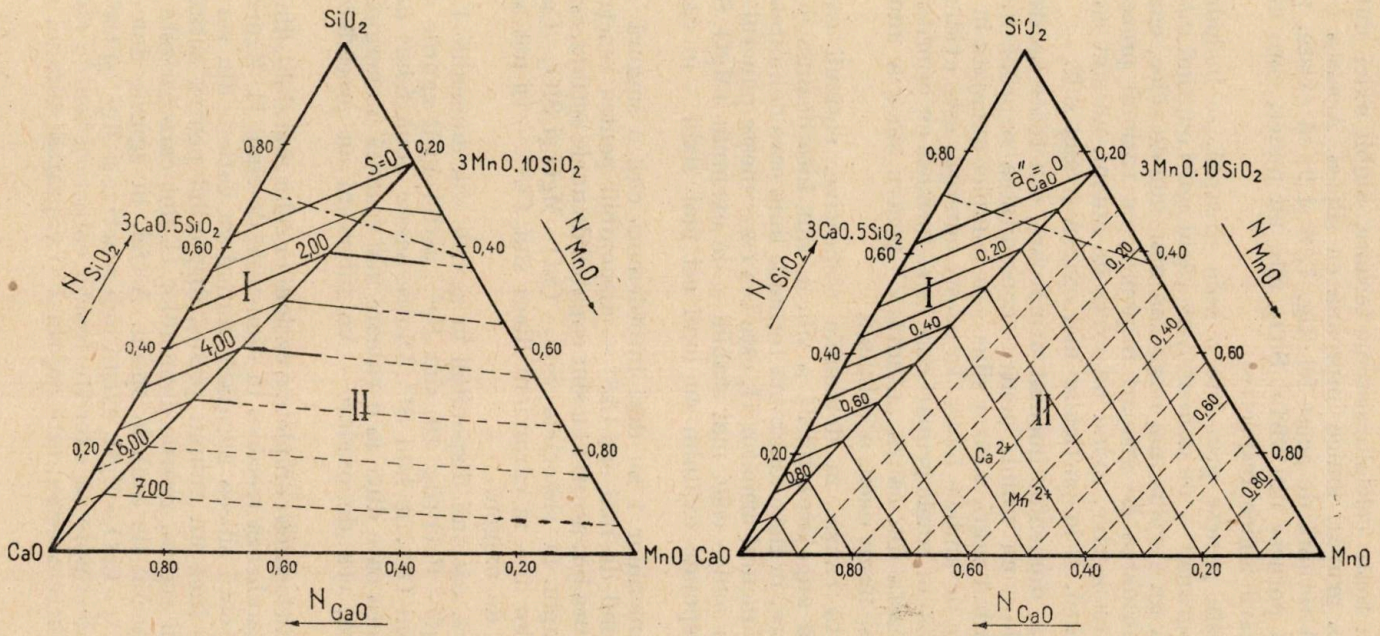


Fig. 7. — Schematizate. Reactivități și cationi disponibili în sistemul SiO_2—CaO—MnO
a) Capacitatea de absorbție pentru sulf la 1 425°C *b*) Reactivitățile oxizilor CaO și MnO

reactivitate — în toate celelalte sisteme ternare, ambii oxizi sînt susceptibili de a forma grupări ionice împreună cu silicea. Aceasta face ca în fiecare diagramă ternară de acest fel (fig. 7, 8 şi 9) să existe, pe fiecare din laturile care pornesc din vîrful SiO_2, cîte un punct, care marchează compoziţia grupării ionice respective.

Unind aceste puncte prin cîte o linie dreaptă, se închide — către vîrful SiO_2 al diagramei — un domeniu, ale cărui zguri cuprind întotdeauna în alcătuirea lor, un surplus mai mare sau mai mic de silice, care rămîne neangajată în formarea de grupări împreună cu cationii prezenţi. Prin urmare, zgurile respective, avînd un exces de anioni, nu sînt capabile să mai capteze şi alţii, şi în particular nici oxigen şi nici sulf.

Dimpotrivă, domeniile imediat următoare, din toate aceste diagrame — pe care le vom numi, pentru comoditatea exprimării, domenii de tipul I — cuprind zguri, a căror silice este complet angajată în formarea de grupări ionice de ambele feluri. În aceste condiţii, este evident că vor exista, în fiece sistem, unele grupări care să se formeze cu prioritate asupra celorlalte, şi aceasta din cauza „afinităţii" pentru silice a unuia dintre cei doi ioni, mai mare decît a celuilalt.

Din această cauză, în domeniile respective, cationii care rămîn disponibili, după angajarea totală a silicei, sînt întotdeauna de cei mai slabi. Prin urmare, în fiece diagramă ternară, linia care delimitează domeniul I, faţă de domeniul următor II, este cea care uneşte punctul reprezentativ al grupării ionice celei mai stabile — de exemplu $4MgO.SiO_2$ — cu vîrful care corespunde oxidului cu ionii cei mai slabi — în cazul citat, vîrful CaO.

Zgurile domeniilor I au deci întotdeauna cîte o singură specie de ioni — în exemplul de mai sus Ca^{2+} — disponibili pentru reacţiuni exterioare. După natura lor, aceşti ioni sînt capabili de unele acţiuni, iar de altele nu. Aşa de exemplu, în sistemele SiO_2—CaO—MgO şi SiO_2—CaO—FeO, zgurile domeniilor I — ai căror ioni liberi sînt Ca^{2+} — îşi pot asocia ioni de sulf, dar nu de oxigen.

Dimpotrivă, cationii disponibili în zgurile din domeniile I ale sistemului SiO_2—MgO—FeO (fig. 10) sînt Fe^{2+}, astfel încît zgurile respective pot capta fie ioni O^{2-}, fie ioni S^{2-}. Dintre aceste două feluri de acţiuni, este evident că cea care duce la o valoare mai scăzută a energiei libere — în cazul de faţă, cea de oxidare — va interveni cu precădere asupra celeilalte.

În sfîrşit, dislocarea completă a cationilor celor mai slabi, din grupările lor cu silicea, marchează trecerea în domeniile de tipul II. Zgurile acestor domenii îşi au toată silicea angajată numai cu cationi din cei mai tari, din care rămîne încă un anumit prisos, disponibil pentru acţiunile exterioare. Cu chipul acesta, zgurile domeniilor II sînt caracterizate printr-un disponibil de cationi de ambele specii. Astfel, în zgurile domeniului II al sistemului SiO_2—CaO—MgO, există ioni reactivi şi Mg^{2+} şi Ca^{2+}. Zgurile respective sînt deci apte să exercite reacţii caracteristice de ale ambelor specii de ioni. Între acestea, este cuprinsă şi captarea sulfului, nu însă şi a oxigenului.

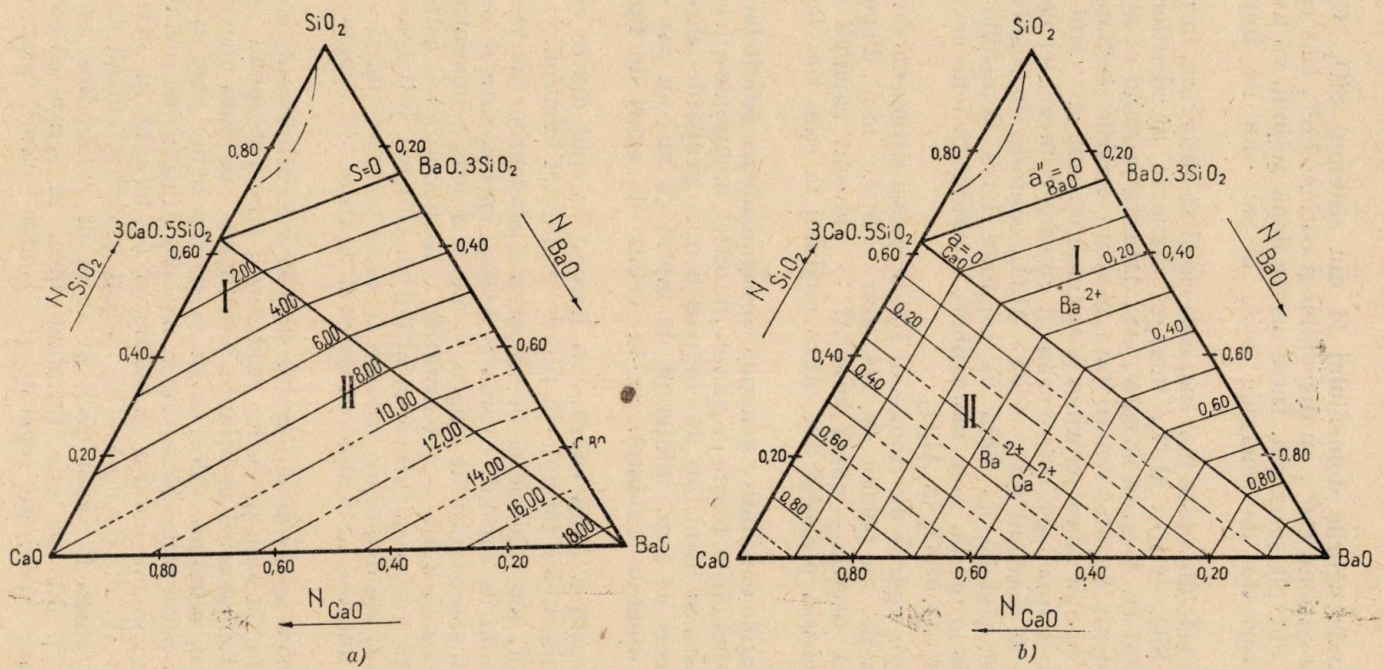


Fig. 8. — Schematizate. Reactivităţi şi cationi disponibili în sistemul SiO_2—CaO-BaO
a) Capacitatea de absorbţie pentru sulf la 1 500°C *b*) Reactivităţile CaO şi BaO

În schimb, zgurile domeniului II din sistemul $SiO_2-CaO-FeO$, care, pe lîngă cationii Ca^{2+}, au disponibil și cationi Fe^{2+}, sînt capabile să capteze atît sulf cît și oxigen. Între aceste două acțiuni, va avea prioritate cea favorizată de energiile puse în joc, sau de împrejurările exterioare.

Față de cele discutate mai sus, este cazul să observăm, în trecere că, în sistemul $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, întregul domeniu al zgurilor reactive aparține tipului II. Această situație, este datorită faptului că alumina s-a dovedit a fi lipsită de orice reactivitate. în toate cazurile studiate pînă aci. Același lucru se mai poate exprima și spunînd că ionii Al^{3+} sînt mai slabi decît toți cei despre care este vorba în cuprinsul prezentei comunicări. Prin urmare, în sistemul $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, conform cu regula generală deja enunțată, trebuie ca linia de separare între domeniile I și II să meargă, de la grupările cele mai stabile, la oxidul cu ionii cei mai slabi, adică de la $3CaO.5SiO_2$ la Al_2O_3.

În schimb, zgurile din domeniul I al aceluiași sistem nu sînt capabile de nici o reacție, nu pentru că ele n-ar conține ioni disponibili, ci dat fiind că aceștia — adică ionii Al^{3+} — nu sînt capabili de nici o acțiune, și aceasta probabil din cauza modului în care sînt legați chiar între ei.

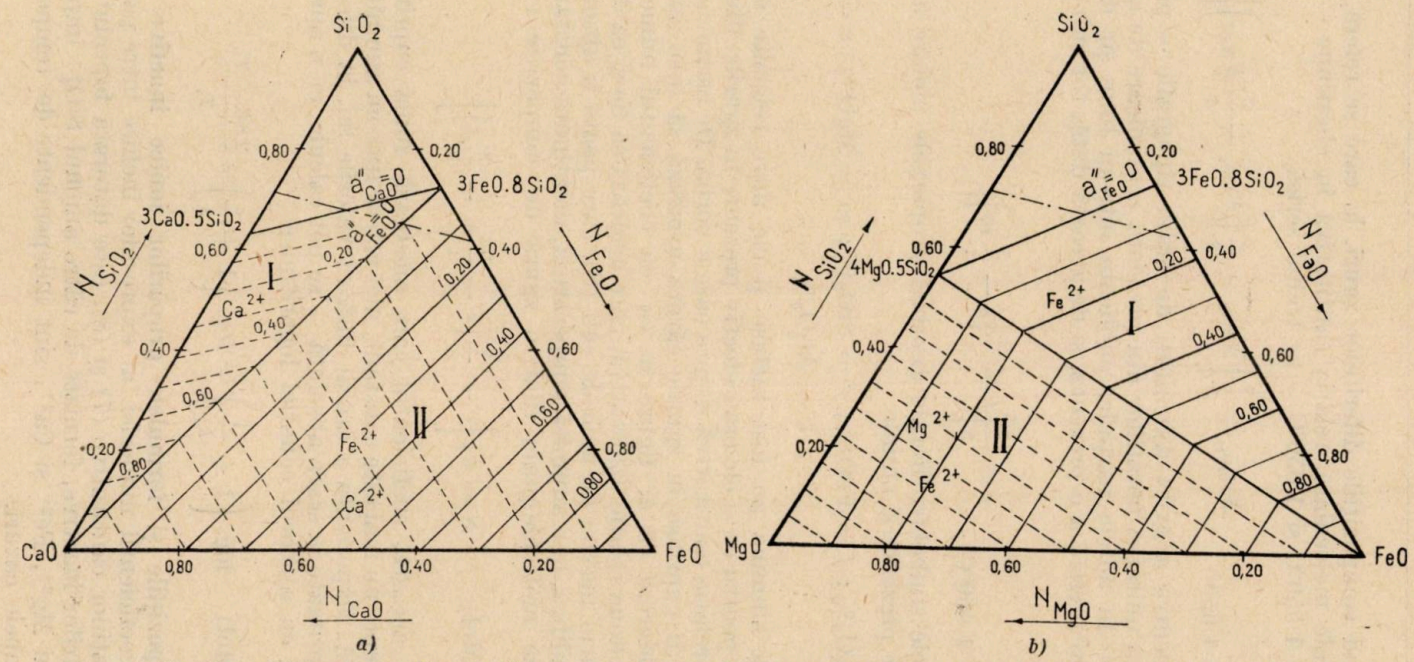
15. Relațiile cantitative generale corespunzătoare diferitelor echilibre. Alături de asemănările, foarte pregnante, de altfel, menționate în cele de mai sus, s-au constatat identități de compoziții între grupările silicei cu una și aceeași specie de ioni, indiferent de faptul că într-un caz era vorba de zguri de oțelărie (oxidate), iar în celalt de zguri de furnal înalt (sulfuroase).

Din această a doua cauză, era normal ca unii dintre coeficienții numerici ai diferitelor formule să fie, de multe ori identici.

În sfîrșit, alte identități în valoarea coeficienților au rezultat din cauza numărului de cationi, de una și aceeași specie, care se asociază cu un ion de sulf, sau cu unul de oxigen, la una și aceeași temperatură.

Toate regularitățile — (identitățile și asemănările) — astfel constatate, au permis gruparea tuturor relațiilor cantitative, privitoare la *domeniile de tipul I*, ale diverselor sisteme de zguri ternare studiate, în numai două relații unitare, aplicabile în general zgurilor de compoziții foarte complexe.

Una dintre aceste două formule stabilește legătura cantitativă dintre proporțiile de oxid feric și cele de oxid feros, care corespund echilibrului — la diferite temperaturi menținute constante — în masa unei zguri alcătuite din silice, alumină, calce, magnezie și oxizi de fier, cînd ea este topită în contact cu aerul atmosferic, dar în absența oricărei băi metalice. Firul experiențelor care au condus la stabilirea ei, început în anul 1935, în colaborare cu W. J. Crook [3], a fost întrerupt curînd după aceea, pentru a nu putea fi reluat decît în 1949, în colaborare cu Maria Bolgiu [2]. El nu este terminat încă, în sensul că experiențele deja efectuate trebuiesc repetate și pentru cazul prezenței unei băi metalice.



a) *b)*

Fig. 9. — Schematizate. Reactivități și cationi disponibili în sistemele $SiO_2-CaO-FeO$ și $SiO_2-MgO-FeO$.
a) Reactivitățile oxizilor CaO și FeO în sistemul $SiO_2-CaO-FeO$;
b) Reactivitățile oxizilor MgO și FeO în sistemul $SiO_2-MgO-FeO$.

Exprimînd compozițiile diferitelor zguri, la care se referă, în fracțiuni procentuale moleculare, relația cantitativă în chestiune — valabilă cel puțin între 1 550°C și 1 650°C — ar trebui scrisă

$$\text{(Mol)}\quad 1\,550-1\,650^\circ \qquad N_{Fe_2O_3} = \frac{7}{5}\left[N_{FeO} - \frac{3}{8}\left(N_{SiO_2} - \frac{5}{4}N_{MgO}\right)\right] \tag{6}$$

Totuși, pentru a evita dificultăți de ordin tipografic — precum și pentru a păstra unitatea notațiilor din prezenta comunicare de ansamblu cu cele folosite în notele parțiale, publicate într-un lung șir de ani în urmă — autorul preferă a o prezenta, și de această dată, tot sub forma sa inițială

$$\text{(Mol)}\quad 1\,550-1\,650^\circ C \qquad r = \frac{7}{5}\left[f - \frac{3}{8}\left(s - \frac{5}{4}m\right)\right] \tag{7}$$

în care diferitele simboluri literale exprimă proporțiile molare ale diferitelor substanțe prezente și anume

(Mol) $r = Fe_2O_3\,\%$; $f = FeO\,\%$; $s = SiO_2\,\%$; $m = MgO\,\%$; $c = CaO\,\%$; $a = Al_2O_3\,\%$

Calcea și alumina au fost incluse și ele între celelalte substanțe fundamentale, pentru că și ele erau efectiv prezente în zgurile, din al căror studiu rezultă relația cantitativă despre care e vorba. De asemenea, aceste substanțe pot fi cuprinse în zgurile cărora urmează să li-se aplice acea formulă, considerînd că ar figura în ea cu coeficientul numeric zero.

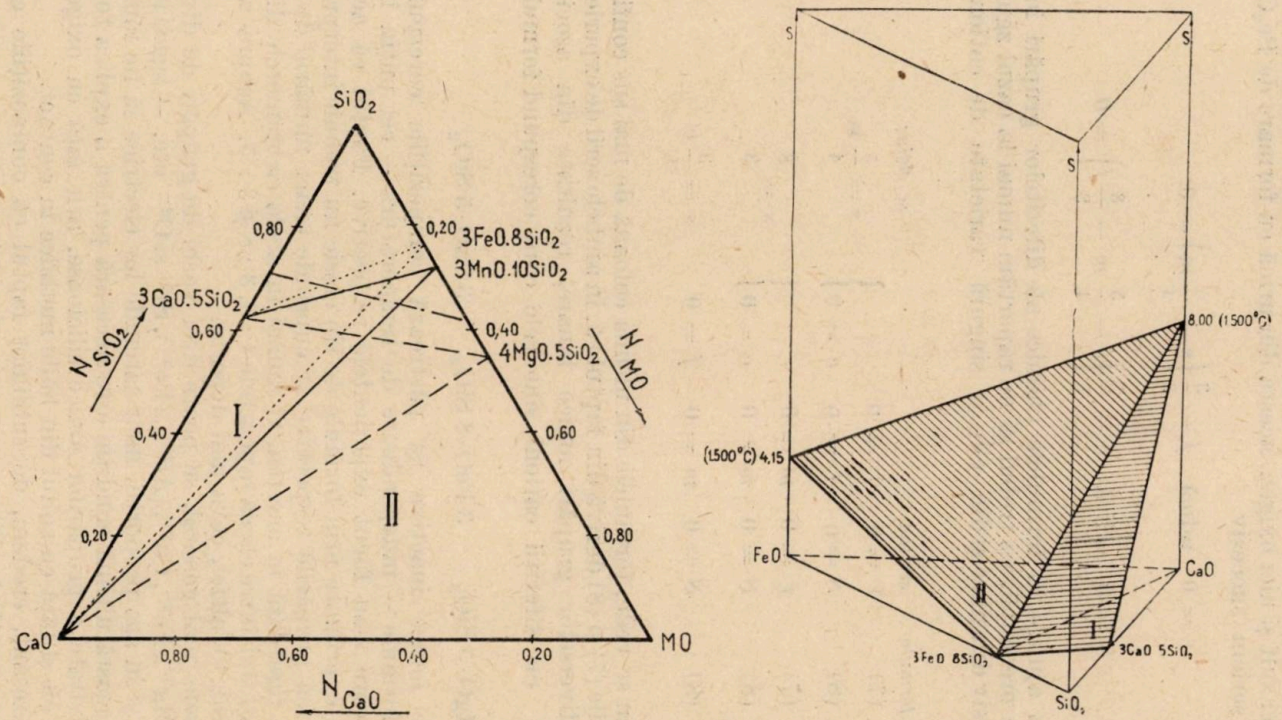
Cea de-a doua relație cantitativă, care urmează să fie și ea discutată, exprimă numărul maxim de moli de sulf (S), care poate fi absorbit — în condiții de echilibru, la o anumită temperatură, menținută constantă — de cîte o sută de molecule-gram dintr-o zgură de compoziție cunoscută

$$\text{(Mol)}\qquad S = k_T\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}m - \frac{8}{3}f\right)\right] \tag{8}$$

De data aceasta, coeficientul care afectează suma cuprinsă între parantezele drepte nu mai este constant, nici măcar într-un anumit interval de temperatură. Experiența a arătat însă că valorile lui, la diferite temperaturi — exprimate în scara absolută — se pot calcula, cu o aproximație mulțumitoare, cu ajutorul ecuației logaritmice

$$\text{(Mol)}\qquad \log_e\left(1 + \frac{1}{k_T}\right) = \log_e\left(1 + \frac{c}{s}\right) = \frac{2\,843 - T_i}{T_i} \tag{9}$$

16. Compozițiile și formulele grupărilor ionice inactive. Asemănarea dintre coeficienții numerici, ai expresiilor închise între parantezele drepte ale relațiilor cantitative (7) și (8), este datorată faptului că compozițiile grupărilor inactive, formate de către anionul SiO_4^{4-} împreună cu diferiții cationi Mg^{2+}, Fe^{2+} și Ca^{2+}, sînt independente de temperatură și aceleași în ambele cazuri.



a) *b)*

Fig. 10. — Poziţiile planelor de echilibru ale desulfurării în cîteva sisteme SiO_2—CaO—MnO.

În adevăr, pentru a ne referi la grupările ionice inactive — care nu-și pot apropia nici sulf și nici oxigen, acesta din urmă cu formare de Fe_2O_3 — va trebui să scriem succesiv

$$r = 0 \quad \text{adică} \quad f - \frac{3}{8}\left(s - \frac{5}{4}m\right) = 0$$

$$S = 0 \quad \text{adică} \quad c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}m - \frac{8}{3}f\right) = 0$$

Pentru a ajunge la formulele chimice ale diferitelor grupări ionice binare, care ne preocupă, va trebui să ne raportăm numai la cazul zgurilor alcătuite exclusiv din silice și din cîte o singură varietate de cationi. În aceste condiții

în formula	*scriind*			*se obține*
(7)	$r = 0$	$f = 0$		$s = \frac{5}{4}m$
(8)	$S = 0$	$f = 0$	$c = 0$	
(7)	$r = 0$	$m = 0$		$s = \frac{8}{3}$
(8)	$S = 0$	$m = 0$	$c = 0$	
(8)	$S = 0$	$m = 0$	$f = 0$	$s = \frac{3}{5}c$

După cum se vede, formulele din ultima coloană de mai sus confirmă faptul că relațiile (7) și (8) derivă din faptul că, în ambele serii de experiențe, compozițiile diverselor grupări ionice binare, rezultate din asocierea anionilor SiO_4^{4-} cu diferiții cationi, sînt cele care corespund formulelor chimice

$$4\,MgO \cdot 5\,SiO_2 \qquad 3\,FeO \cdot 8\,SiO_2 \qquad 3\,CaO \cdot 5\,SiO_2 \qquad (10$$

Grupările ionice inactive își păstrează compozițiile corespunzătoare acestor formule — independente de temperatură — cel puțin între limitele între care s-au făcut experiențele respective. Faptul că aceste compoziții sînt exprimate prin formule de tip clasic nu trebuie interpretat însă în sensul că grupările respective ar cuprinde exact numărul de ioni de oxigen care figurează în acestea, ci numai în acela că numerele diverșilor ioni asociați sînt între ele ca rapoartele 4 : 5, 3 : 8 și 3 : 5. Asupra acesteia se va reveni, de altfel, ceva mai departe.

Într-un sens mai general, se poate deci vorbi de grupări de diverși ioni simpli — Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, (Al^{3+}), (Fe^{3+}), Si^{4+} și O^{2-} etc. — legați între ei în așa mod, și în așa proporții, încît sarcinile lor electrice să fie mutual compensate. Această ultimă condiție este necesară pentru a explica totala lipsă de reactivitate a grupărilor ionice silicioase, atît față cu oxigenul din atmosferă, cît și față cu sulful din băile metalice în contact.

Este interesant, credem, de subliniat faptul că compozițiile celor mai multe dintre grupările silicioase inactive decelate pînă în prezent — și anume ale celor care cuprind cationi de-ai elementelor din coloana II-a

a tabloului clasificării periodice — corespund nu numai unor formule chimice fixe, dar și cîte unui anumit eutectic din diagramele sistemelor binare din care fac parte, și care a fost numit de către autor «*eutecticul principal*» al sistemului respectiv. Așa, de exemplu, compoziția grupărilor $3CaO.5SiO_2$ este aceeași cu a eutecticului cu punctul de fuziune cel mai coborît (1 436°C) din sistemul SiO_2—CaO. Tot așa, eutecticul cu punctul de topire cel mai jos al sistemului SiO_2—MgO — și anume cel care se topește la 1 545°C ± 2° — are aceeași compoziție cu grupările $4MgO.5SiO_2$. Același lucru se poate repeta, în sfîrșit, în cazul grupărilor $BaO.3SiO_2$, decelate mai de curînd în zgurile sistemului SiO_2—CaO—BaO.

În schimb, situația nu mai este aceeași, în cazul grupărilor inactive care cuprind ioni de ai elementelor de tranziție, de exemplu $3FeO.8SiO_2$ și $3MnO.10SiO_2$. Această constatare trebuie să derive din faptul că —în diagramele SiO_2—FeO și SiO_2—MnO — domeniile în care se plasează eutecticele principale sînt invadate de silice. O interpretare mai completă — care pune acest fenomen în legătură cu valența atomilor respectivi și cu configurațiile oxizilor lor în stare lichidă — va fi dezvoltată separat.

D. INTERPRETAREA STRUCTURALĂ A COMPORTĂRII ZGURILOR DIN DOMENIILE DE TIP I

17. Fundamentele echilibrelor față cu oxigenul. După cum se poate constata foarte ușor, expresia cuprinsă între parantezele drepte ale relației (7) este de fapt concentrația termodinamică a oxidului feros în zgurile domeniului I, al sistemului SiO_2—MgO—FeO. Aceasta arată (fig. 10), în primul rînd, că puterea oxidantă a zgurilor respective se datorește formării de Fe_2O_3, pe seama oxidului feros *disponibil* în zgurile respective — adică pe seama oxidului *feros reactiv* — care captează oxigen din atmosfera cuptorului.

Cu alte cuvinte, pentru a fi capabilă de o asemenea captare — sau, ceea ce este echivalent, pentru a se putea găsi în echilibru cu oxidul feric — o zgură alcătuită din silice, magnezie și oxid feros, trebuie să cuprindă aceste substanțe în proporții care să satisfacă inegalitatea

$$(\text{Mol}) \qquad f > \frac{3}{8}\left(s - \frac{5}{4}m\right) \qquad (11)$$

independent de faptul că ar conține, sau nu, calce ori alumină, substanțe care s-au dovedit a nu juca nici un rol, din punctul de vedere al reacțiilor respective.

Cu alte cuvinte, pentru ca o zgură lichidă să poată conține — în condițiuni de echilibru — oxid feric, este necesar, în primul rînd, ca ea

să conțină oxid feros disponibil pentru a se lega cu oxigenul. Rezultă deci că conținutul în oxid feros trebuie să prisosească peste cantitatea necesară pentru a angaja totalitatea silicei prezente, în formare de grupări $3FeO.8SiO_2$ și $4MgO.5SiO_2$. Prin urmare, proporția de oxid feros, a cărei reactivitate este anihilată de silice, este mai mică în prezența magneziei decît în absența ei, și aceasta indiferent dacă zgura despre care e vorba conține, sau nu conține, calce.

Aceeași constatare se poate exprima spunînd că magnezia este capabilă să disloce oxidul feros din grupările $3FeO.8SiO_2$, pe cînd calcea nu poate provoca o acțiune similară. În schimb însă, din faptul că prezența, sau absența calcei nu se manifestă prin nici o reacție, în fenomenele discutate, rezultă că atît magnezia cît și oxidul feros pot disloca calcea din grupările $3CaO.5SiO_2$, pentru a se asocia cu silicea cuprinsă în ele.

Este de observat, cu această ocazie, că cele spuse cu privire la calce nu pot fi repetate și în cazul aluminei, pe care nici formulele (7) și (8) n-o arată — nici una și nici cealaltă — a fi capabilă să formeze grupări ionice, împreună cu vreuna dintre celelalte substanțe prezente.

Pe de altă parte, este subliniat în mod special faptul că, din cele de mai sus, se desprinde concluzia că ordinea reactivităților descrescînde, ale diferiților cationi, este inversa ordinei de clasificare a lor după mărimile razelor lor ionice și anume

Cationul	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}	(12)
Raza ionică (Å):	0,65	0,75	0,80	0,94	1,43	

În seria de mai sus, s-au introdus și ionii Mn^{2+} și Ba^{2+} pentru a se evita repetarea aceleiași liste, cînd va fi vorba despre ionii în chestiune.

18. Natura fizică a legăturilor dintre ioni. Deosebiri între comportările diferiților cationi. După cum s-a văzut în cele de mai sus, ordinea reactivităților descrescînde a diverșilor ioni este inversa ordinei mărimilor razelor lor. Pe de altă parte, este știut că această din urmă ordine este, la rîndul ei, inversa clasificării acelorași ioni după valorile crescînde ale forțelor lor de atracție față cu oxigenul [7]. Aceasta dovedește că forțele de atracție dintre ioni sînt de natură electrostatică, cu alte cuvinte că legăturile care asigură stabilitatea diverselor grupări ionice, decelate în decursul cercetărilor aci prezentate, sînt și ele tot de natură electrostatică.

Urmează așadar că, din cauza sarcinilor lor electrostatice diferite — și a razelor lor, iarăși diferite — diverșii cationi nu se pot substitui unii altora în număr egal și că nu pot avea nici comportări cantitativ identice. Aceasta este una dintre cauzele care fac ca formulele chimice ale grupărilor ionice $4MgO.5SiO_2$ și $3CaO.5SiO_2$ să aibă coeficienți diferiți și să corespundă unor rapoarte numerice cationi/anioni care variază de la o grupare la cealaltă. Alte cîteva cauze ale deosebirilor dintre aceste formule vor fi dealtfel discutate într-o lucrare separată.

Cele arătate mai sus pun în evidență, între altele, și unele deosebiri serioase dintre compotările cationilor Mg^{2+}, și Ca^{2+}, în zgurile metalurgice lichide. Acest fapt — necunoscut pînă acum de curînd, și de multe ori ignorat în continuare — a provocat, și provoacă încă, numeroase confuzii,

atît în textele clasice ale metalurgiei și în practica de uzină, cît și chiar în multe dintre cercetările științifice de dată recentă.

În această ordine de idei, fără a intra în amănunte — și fără a ne opri asupra nenumăratelor erori de acest fel, cuprinse în unele dintre „lucrurile cunoscute de totdeauna" ale metalurgiei — vom menționa numai faptul că, dacă e adevărat că, în zgurile lichide, „magnezia" deplasează într-adevăr „fierul" și „manganul" din legăturile lor cu „silicea", același lucru nu se poate nici decum afirma și despre „calce".

19. Formarea și comportarea grupărilor feroso-ferice. În imediată legătură cu cele discutate mai sus, este de observat că zgurile domeniilor de tip I, din sistemele ternare cu oxid feros, nu conțin — ca ioni disponibili pentru acțiuni externe — decît fie pe cei de calciu, în sistemul $SiO_2-CaO-FeO$ (fig. 8), fie pe cei feroși, în sistemul $SiO_2-MgO-FeO$ (fig. 9). Prin urmare, în primul caz, zgurile din domeniul I nu pot exercita decît acțiuni desulfurante, pe cînd în cel de-al doilea, ele sînt capabile să-și asocieze fie sulf, fie oxigen. Captările de sulf nu sînt totuși practic posibile decît în cuptoarele cu mediu reductor, ca de exemplu în furnalele înalte. În schimb, în cele cu atmosferă oxidantă — adică în cuptoarele de oțelărie — sulful nu se poate lega decît cel mult cu ionii Ca^{2+}, pe de o parte pentru că ionii Mg^{2+} sînt întotdeauna angajați cu silicea, iar pe de altă parte din cauză că, pentru ionii Fe^{2+}, captările de oxigen prevalează asupra celor de sulf.

Captările de oxigen — în regiunile superficiale ale stratelor de zgură lichidă, din cuptoarele respective — se bazează pe echilibrul exprimat prin relația (7). În această relație, expresia dintre parantezele drepte măsoară concentrația termodinamică a oxidului feros. Relația (7) arată că, dacă această concentrație are o valoare numerică pozitivă, zgura respectivă este capabilă de a capta oxigen din atmosfera cuptorului, cu formare de grupări $5FeO.7Fe_2O_3$, a căror formulă poate fi de asemenea scrisă sub forma mai verosimilă $19Fe.26O$. Condițiile în care au fost efectuate experiențele care au dus la stabilirea formulei (7) nu comportau însă — și nu puteau să comporte — precizia necesară pentru a stabili dacă compoziția reală a grupărilor feroso-ferice corespund exact acestei formule și nu uneia cu mult mai simple, cum ar fi de exemplu Fe_3O_4.

Oricare ar fi însă compoziția lor, grupările feroso-ferice s-au dovedit a poseda o remarcabilă stabilitate față cu temperatura, și anume cel puțin între 1 550°C și 1 650°C. Aceasta a fost interpretată de autor [1c] pe baza diagramei sistemului Fe—O. Acea diagramă cuprinde o linie aproape verticală, în domeniul de temperatură indicat, în dreptul abscisei respective, ceea ce este de natură a arăta că compoziția în chestiune reprezintă în adevăr gradul de oxidare al fierului, încălzit liber în atmosferă, în acel interval de temperatură.

20. Fundamentele echilibrelor față cu sulful. După cum se poate constata foarte ușor, relația cantitativă (8) — privitoare la acțiunile desulfurante ale zgurilor din domeniile I — se referă de fapt la activitatea calcei. În adevăr, expresia dintre parantezele drepte ale acelei relații nu măsoară altceva decît concentrația termodinamică a calcei, în niște zguri, în care diverșii oxizi prezenți nu aduc un număr de cationi îndeajuns de

mare pentru a angaja totalitatea anionilor SiO_4^{4-} prezenți, formînd împreună cu ei grupări ionice inactive $4MgO \cdot 5SiO_2$, $3FeO \cdot 8SiO_2$ și — în prezența oxidului manganos — și $3MnO \cdot 10SiO_2$.

Prin urmare, sub forma în care e scrisă, relația nu este valabilă decît cu condiția ca

$$c > \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}m - \frac{8}{3}f - \frac{10}{3}n \ldots\right)$$

adică numai dacă zgura căreia voim s-o aplicăm cuprinde un prisos de calce, disponibilă pentru desulfurare. Această condiție este dealtfel satisfăcută pentru regimul normal de funcționare al oricărui furnal înalt.

Din punct de vedere teoretic însă, s-ar putea concepe și regimuri de funcționare fără calce. Într-un asemenea caz, rolul desulfurant ar trebui să revină cationilor imediat mai tari decît cei de calce, adică Mn^{2+}, care rămîn să fie cei mai slabi dintre cei prezenți. În aceste condiții, relația desulfurării — corespunzătoare relației (8) — ar trebui scrisă

$$(\text{Mol}) \qquad S = k_n\left[n - \frac{3}{10}\left(s - \frac{5}{4}m - \frac{8}{3}f - \ldots\right)\right] \qquad (13)$$

expresia cuprinsă între parantezele drepte măsurînd de astă-dată, concentrația termodinamică a oxidului manganos, respectiv a ionilor Mn^{2+}. Este de la sine înțeles că, în formula (13), coeficientul k_n ar reprezenta capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a oxidului de mangan.

Dimpotrivă, în cazul unei zguri de furnal înalt care ar cuprinde o proporție oarecum sensibilă de ioni Ba^{2+} — mai slabi decît ionii Ca^{2+} — și dacă această zgură ar continua să rămînă a aparține unui domeniu de tipul I, relația desfulfurării

$$S = k_b\left[b - \frac{1}{3}\left(s - \frac{5}{3}c - \frac{5}{4}m - \frac{8}{3}f - \frac{10}{3}n - \ldots\right)\right] \qquad (14)$$

s-ar referi la concentrația termodinamică a oxidului de bariu și la capacitatea unitară k_b, a acestuia.

Cele arătate mai sus, cu titlul de exemple, sînt mai lămuritoare — credem — decît o discuție asupra formulei (8), făcută în aceleași condiții ca și cea privitoare la formula (7). În adevăr, fundamentele de ordin termodinamic ale ambelor formule — și fenomenele materiale pe care le reprezintă — fiind riguros aceleași, concluziile unei noi discuții n-ar fi și ele decît identice.

E. INTERPRETAREA STRUCTURALĂ A COMPORTĂRII ZGURILOR DIN DOMENIILE II

21. Capacitățile de absorbție pentru sulf ale diferiților oxizi. După cum s-a arătat deja în cele ce preced, formulele de tipul (13) sau (14) nu pot prezenta decît un interes teoretic, ele rezultînd dintr-o condiție introdusă în mod artificial — numai pentru lămurirea fenomenelor — și anume

aceea ca, indiferent de proporțiile substanțelor din care sînt alcătuite, zgurile discutate să continue a aparține unor domenii de tipul I.

De fapt, zgurile tuturor furnalelor înalte industriale aparțin întotdeauna unor domenii de tip I, dar în același timp, acțiunea lor desulfurantă se datorește și ea întotdeauna aproape exclusiv calcei.

În cazul excepțional, al unor zguri excesiv de manganoase — sau, din punct de vedere teoretic, neobișnuit de bogate în magnezie, ori în oxid *feros* — este evident că sînt de conceput și treceri în domeniile II. Aceasta revine la a spune că zgurile respective ajung să conțină un prisos, nu numai de calce, dar și de oxid manganos, disponibil pentru desulfurare.

În cazurile de acest fel, desulfurarea fiind de atribuit atît oxidului de calciu cît și celui de mangan, va fi nevoie să se cunoască capacitatea unitară de absorbție, pentru sulf, a oxidului manganos.

Autorul a întreprins cîteva serii de experiențe destinate determinării unor capacități unitare de acest fel, dar deocamdată numai pentru cîte o temperatură unică, pentru fiece sistem, și a găsit următoarele valori numerice

		1 425°C	1 500°C	
MnO	$k_n =$	1/14	—	(15)
FeO	$k_f =$	—	1/25	
BaO	$k_b =$	—	1/5·36	

Cu privire la aceste cifre, este de remarcat că, deși determinările lor n-au putut fi făcute întotdeauna cu prea multă rigurozitate — și aceasta din cauza dificultăților experimentale de tot felul — valorile găsite dau deplină satisfacție chiar în cazuri cu totul speciale, cum e acela al minereurilor sintetice de mangan, elaborate de către Paul Ischebeck și Jacob Willelms [8], care nu sînt altceva decît zgurile, neobișnuit de bogate în mangan, rezultate din tratarea, în furnalul înalt, a minereurilor romînești de la Iacobeni.

Cît despre variațiile acestor capacități unitare în funcție de temperatură, este de prevăzut ca ele să urmeze legi asemănătoare celei exprimate prin ecuația logaritmică (9), în care însă cifra care reprezintă temperatura absolută de topire a calcei (2 843°K) va trebui înlocuită cu cifrele care corespund temperaturilor de topire (°K) ale oxizilor respectivi. În această eventualitate, este de presupus ca reactivitățile *proprii* ale oxizilor BaO, FeO și MnO să crească foarte rapid cu ridicarea temperaturii.

Din acest ultim punct de vedere, este interesant poate de subliniat faptul că, într-o asemenea ipoteză, la o temperatură destul de puțin diferită de 1 700°C, coeficientul k_b ar avea valoarea $k_b = 1$. Aceasta reprezintă, în oarecare măsură, o confirmare neașteptată a părerilor profesorului B. Osanan [9], care — încă de prin 1910 — exprima convingerea că, în furnalul înalt, sulfatul de bariu ar trece în zgură ca atare, sau poate redus în stare de BaS.

22. Planele de echilibru ale desulfurării, corespunzătoare domeniilor de tip II. Cele discutate mai sus arată că zgurile care aparțin diferitelor domenii de tipul II, ale diverselor sisteme ternare $SiO_2 - CaO - MgO$,

$SiO_2-CaO-FeO$, $SiO_2-CaO-MnO$, $SiO_2-CaO-BaO$ au, disponibilă pentru desulfurare, nu numai calcea, ci și cîte o parte din ceilalți oxizi. Din această cauză, relațiile cantitative, care corespund acțiunilor desulfurante ale unor asemenea zguri, sînt diferite de cele privitoare la domeniile de tip I, ale aceloraşi sisteme, după cum se poate vedea din următoarele exemple

Domeniul I	*Domeniul II*
$S = k_T\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{5}{4}m\right)\right]$	$S = \left[k_T c + k_m\left(\frac{5}{4}m - s\right)\right]$
$S = k_T\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{8}{5}f\right)\right]$	$S = \left[k_T c + k_f\left(\frac{8}{3}f - s\right)\right]$ (16)
$S = k_T\left[c - \frac{3}{5}\left(s - \frac{10}{3}n\right)\right]$	$S = \left[k_T c + k_n\left(\frac{10}{3}n - s\right)\right]$
$S = k_b\left[b - \frac{1}{3}\left(s - \frac{5}{3}c\right)\right]$	$S = \left[k_b b + k_T\left(c - \frac{3}{5}s\right)\right]$

Cu alte cuvinte, pentru fiece temperatură, aleasă arbitrar, există — în sistemele prismatice de reprezentare ale zgurilor respective — cîte o pereche de plane conjugate, corespunzînd condițiilor de echilibru ale desulfurării. Cîteva exemple de acest fel se văd în figurile 11.

Pentru a încheia discuția asupra stării sulfului în zgurile lichide, vom sublinia faptul că este de așteptat ca o zgură oarecare, chiar după ce a devenit inactivă față de sulf — de pe urma compensării sarcinilor electrostatice ale propriilor săi ioni cu acelea ale ionilor S^{2-} captați — să mai fie totuși capabilă de a mai primi — deci pe cale pasivă — un surplus de sulf. Acesta i-ar putea fi încorporat dintr-o cauză oarecare, cum ar fi, de exemplu, de pe urma uneia dintre numeroasele fenomene care intervin în cursul elaborării fontelor.

Un asemenea exces de sulf, care depășește capacitatea de absorbție — sau, ceea ce este echivalent, pe cea de reținere — pe care o posedă zgura, nu poate fi însă decît tolerat în masa acesteia. Cu alte cuvinte, el va fi mai puțin energic legat de celelalte particule materiale ale zgurii, și prin urmare mai ușor de cedat, de către zgura respectivă.

F. CÎTEVA OBSERVAȚII FINALE

23. Considerații asupra constituției băilor metalice lichide. După cum ionii care alcătuiesc zgurile topite se pot lega unii cu alții, pentru a forma grupări ionice, purtătoare de sarcini electrostatice, care nu sînt decît în mod excepțional compensate, este *a fortiori* probabil ca asemenea grupări să se formeze și în băile metalice topite, dînd loc la fenomene similare, sau chiar identice.

În sprijinul acestei ipoteze, vin constatările făcute de către R. A. Karasev și A. M. Samarin [10], precum și cele discutate de C. W. Sherman și J. Chipman [11], pe baza rezultatelor obținute de o întreagă serie de alți cercetători. Este vorba de constatarea că solubilitatea sulfului, în băile de fier lichid, depinde de prezența — și de proporțiile — elementelor însoțitoare, în sensul că, atît în fonte și în oțeluri, cît și în băile metalice topite, în general, intervine formarea unor grupări, de felul celor a căror prezență a fost decelată deocamdată numai în zgurile lichide, și în care sînt posibile substituiri, ale unora dintre ioni, prin alții, mai activi decît ei.

Formarea de asemenea grupări, în masa băilor metalice are loc, bineînțeles, într-un mod cu totul independent de ceea ce se întîmplă în zgură, mod despre care nu se știe aproape nimic pînă astăzi. Prin urmare, după cum această acțiune este mai activă, sau mai puțin activă, decît formarea grupărilor ionice din zgură ea lucrează, fie împotriva — fie în favoarea — reacțiilor descrise pentru zgură, fără a putea însă modifica natura și mersul general al fenomenelor arătate.

24. Observații speciale privitoare la comportarea zgurilor de oțelărie. În ceea ce privește, în mod special, mersul fenomenelor descrise, în cazul diferitelor etape ale elaborării oțelurilor, sînt de făcut două observații mai importante.

În primul rînd, stratele de zgură din cuptoarele de oțelărie sînt în contact în partea lor superficială, cu o atmosferă oxidantă, iar în cea inferioară cu un mediu capabil să absoarbă oxigen, chiar după perioada de decarburare, din cauza reacțiilor dintre oxidul feric și fierul metalic. Cercetări asupra influenței suplimentare a acestui din urmă fenomen — începute de autor cu mulți ani în urmă — au fost întrerupte, de pe urma împrejurărilor, pentru a nu putea fi reluate decît în ultima vreme. Oricare ar fi rezultatele lor, este de prevăzut ca prezența băii de fier topit să provoace o serioasă micșorare a proporției — și deci a reactivității — oxidului feric al tuturor zgurilor.

Pe de altă parte, faptul că zgurile de oțelărie conțin întotdeauna proporții de FeO cu mult mai mari decît cele de furnal înalt, face ca silicea lor să fie angajată, în totalitatea ei, numai cu oxid feros. O parte din acest oxid rămîne totuși în exces, și prin urmare disponibil — alături cu calcea, și eventual cu alți oxizi — pentru alte acțiuni. Deși necunoscută pînă astăzi, această stare de lucruri a făcut să apară ca verosimile concluziile unora dintre cercetările întreprinse, atît în problema repartiției sulfului între zgurile respective și băile de oțel, cît și în aceea a activității oxidului feros — respectiv a oxigenului — în cele două medii fluide.

Cu toată eleganța soluțiilor formulate pînă azi, în aceste după chestiuni, este totuși de remarcat că, pentru a se putea trece peste unele dintre dificultățile întîlnite în calculul activităților termodinamice, s-a recurs la formularea unor ipoteze, care nu pot fi întotdeauna susținute. Astfel, de exemplu, s-a presupus că zgurile lichide ar conține — chiar ca atari — unii dintre compușii care nu se formează totuși în masa lor decît în cursul răcirii lor foarte lente, cum ar fi cazul silicatului bicalcic — $2CaO.SiO_2$ — și al feritului monocalcic — $CaO.Fe_2O_3$ [12]. Este știut totuși că, dintre

aceştia, primul nu se poate întîlni decît numai în zgurile de *anumite* compoziţii şi numai *în curs de solidificare*, adică sub linia liquidus. Cît despre cel de-al doilea, prezenţa lui n-a putut fi decelată, nici chiar ca începuturi de cristalizare, în zgurile vitroase [3c].

În sfîrşit, este cazul să observăm că aplicarea principiilor termodinamicei a dus, aproape în toate cazurile de zguri studiate, la constatarea unor abateri atît de la legea lui Raoult, cît şi de la alte legi ale Chimiei fizice, privitoare la soluţiile ideale.

Unora dintre abaterile de acest fel nu li s-a putut găsi, în stadiul de azi al cunoştinţelor, nici măcar o interpretare plauzibilă. Aşa este, de exemplu, faptul — pus în evidenţă de către profesorul J. Chipman, împreună cu colaboratorii săi, K. L. Fetters [13] şi C. R. Taylor [12] — că activitatea oxigenului, într-o zgură cu 30% FeO, este aceeaşi ca şi într-una cu 80% FeO, şi în care valoarea raportului dintre calce şi silice este aproape aceeaşi.

Constatările de acest fel nu pot totuşi decît să pună în evidenţă, o dată mai mult, necesitatea de a se ţine seama, atît de legăturile care se stabilesc, în masa zgurilor, între diferitele specii de ioni prezenţi, cît şi de cîteva din urmările acestui fenomen, discutate în cadrul prezentei comunicări.

În particular, în ceea ce priveşte exemplul citat, ar fi fost de considerat drept criteriu în discutarea fenomenelor, nu raportul calce/silice, ci mai degrabă raportul oxid feros/silice, care joacă într-adevăr rolul principal în constituţia zgurilor de oţelărie, şi care determină atît domeniul — I sau II — din care face parte o zgură de oţelărie, cît şi puterea oxidantă a acesteia.

25. Încheiere. Rezultatele ansamblului lucrărilor rezumate şi sistematizate în prezenta expunere au condus la stabilirea de relaţii cantitative şi de valori numerice cu privire la grupările de ioni, care iau naştere în masa zgurilor topite. Pînă aci, faptul că acei ioni nu sînt în stare de absolută libertate fusese abia întrevăzut în cîteva dintre lucrările în care s-au aplicat metodele termodinamice la studiul comportării anumitor substanţe constitutive în zgurile topite. Rezultatele aci înfăţişate au permis în acelaşi timp schiţarea, deocamdată numai în linii generale, a configuraţiilor şi a cineticii de formare, pentru unele dintre grupările de ioni, din masa soluţiilor lichide, care sînt de fapt toate zgurile metalurgice topite.

Indicaţiile de pînă acum arată că, atît în formarea grupărilor de ioni, despre care e vorba aci, cît şi în determinarea proprietăţilor şi reacţiilor lor, rolul precumpănitor este jucat de sarcinile electrostatice şi de razele ionice sau, ceea ce este echivalent, de forţele de atracţie pentru oxigen.

Introducerea considerentelor de ordin structural, ca factor nou, neîntrebuinţat pînă acum, în cercetările referitoare la fizico-chimismul zgurilor lichide, permite astfel interpretarea unora dintre problemele rămase nelămurite pînă la ora actuală, pe lîngă că duce şi la precizarea cîtorva corective de adus punctului de vedere adoptat, în mod obişnuit, în studiul lor şi al altora. În particular, ea a permis fixarea pe baze concrete, de ordin structural, a noţiunilor de *„soluţie diluată"* şi de *„soluţie concen-*

trată", cel puțin pentru cazul silicaților topiți, explicînd în același timp deosebirile de comportare dintre aceste două feluri de soluții.

În aceeași ordine de idei, concepția unor grupări de particule materiale — cu configurații proprii și cu compoziții fixe și care sînt dotate cu stabilitate față de influențele exercitate de diferiții ioni din mediul înconjurător — a permis autorului să concretizeze într-o imagină plastică — într-un model material — noțiunea de *activitate termodinamică*, care n-a fost legată, pînă astăzi, în nici un chip concret, cu structura materiei lichide. Pe această cale, se dă un sens material — însă în același timp și un înțeles nou — noțiunii de *coeficient de activitate*, noțiune mult folosită astăzi, dar a cărei imperfecțiune, în înțelesul de pînă acum, apare în mod pregnant din examinarea anomaliilor, pe care le prezintă variațiile lui în funcție de compoziții, și care nu și-au găsit încă nici o explicație plauzibilă.

Interpretarea dată acestei noțiuni nu se traduce, de altfel — în calculele de activități și în formulele termodinamice folosite astăzi — decît prin înlocuirea unui coeficient de înmulțire printr-un termen de scădere. Cu alte cuvinte, e vorba de o constantă, care trebuie scăzută din cifra care exprimă concentrația analitică, pentru a se obține valoarea numerică a activității termodinamice. Această operație, pe deplin justificată prin rezultatele sintetizate aci, este pusă în directă legătură cu caracteristicile și cu reactivitățile zgurilor metalurgice lichide.

Laboratorul de metalurgie,
Institutul Politehnic din București

Centrul de cercetări metalurgice
al Academiei R.P.R.

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕАКЦИЙ ЖИДКИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Результаты работ, резюмированных и систематизированных в настоящей статье, дали автору возможность установить некоторые количественные соотношения и найти ряд цифровых данных относительно возникающих в массе жидких шлаков ионных группировок. До сих пор то, что эти ионы не являются абсолютно свободными, было лишь отчасти понято некоторыми авторами, которые использовали в их работах термодинамические методы исследования применительно к изучению поведения некоторых составных веществ жидких шлаков.

Представленные в настоящем сообщении результаты позволили автору обрисовать (пока в общих чертах) внутреннее строение и кинетику образования некоторых ионных группировок в массе жидких растворов, которыми являются жидкие металлургические шлаки.

Кроме того, было установлено, что одни из этих растворов обладает реакционной способностью в разных металлургических процессах, в то время как другие растворы в этих процессах участвовать

не могут. Имеющиеся до сих пор данные указывают, что электростатические заряды и ионные радиусы частиц играют главную роль в образовании ионных группировок, о которых идет речь в данной работе, и определяют их свойства и реакции.

То, что принималась во внимание и структура образующихся частиц (новый и весьма эффективный прием в исследовании физико-химических явлений в жидких шлаках), кроме того, что дает возможность интерпретировать некоторые до сих пор неразрешенные проблемы, ведет еще и к уточнению существующих точек зрения, обычно принятых при изучении как этих, так и других вопросов. В частности, этот исследовательский прием позволил уточнить на конкретных основах структурного порядка такие понятия, как „разбавленный раствор" и „концентрированный раствор", по крайней мере, для случая расплавленных силикатов.

В связи с этим надо сказать, что представление о группировках материальных частиц с постоянной структурой и составом, неспособных принимать участие, по крайней мере, в ряде взаимодействий расплавленных шлаков с металлом, дает возможность вложить более стройное объяснение в основу понятия о термодинамической активности, которая до сих пор не была конкретно связана со структурой жидкой материи. Таким образом, дается материальное толкование и одновременно объясняется понятие о коэффициенте активности, которое очень часто применяется сегодня и неточность которого проявляется в том, что изменения его значения в зависимости от состава носят аномальный, до сих пор не объясненный правдоподобно характер.

Следует отметить, что интерпретация, данная этому понятию, проявляется в расчетах активностей и в термодинамических формулах, применяемых сегодня лишь заменой коэффициента умножения в данных уравнениях вычитаемым членом. Эта математическая операция вполне оправдываемая результатами, представленными в настоящей работе, поставлена в прямую связь с характеристиками и реакциями, происходящими в жидких металлургических шлаках.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Содержание Fe_2O_3 в расплавленных при 1650° шлаках системы SiO_2 — MgO — FeO в отсутствие металлического железа. В правом верхнем углу показаны активности FeO и MgO в этих же шлаках (схематично).

Рис. 2. — Содержание Fe_2O_3 в расплавленных при 1650° шлаках системы SiO_2 — CaO — FeO в отсутствие металлического железа. В правом верхнем углу показаны активности окислов FeO и CaO в этих же шлаках (схематично).

Рис. 3. — Абсорбционная способность для серы шлаков системы — SiO_2 — CaO — FeO при 1500°. В правом верхнем углу показаны активности FeO и CaO в этих же шлаках (схематично).

Рис. 4. — Абсорбционная способность для серы шлаков системы SiO_2 — CaO — Al_2O_3 при 1500°. В правом верхнем углу показана активность CaO в этих же шлаках (схематично).

Рис. 5. — Реакционная способность и термодинамическая активность извести в системе SiO_2 — CaO.

Рис. 6. — Схематическое представление реакционно-способных катионов и реакционных способностей в системе SiO_2 — CaO — MgO. *a* — абсорбционная способность для серы при 1500°; *b* — реакционная способность окиси кальция и окиси магния.

Рис. 7. — Схематичское представление реакционно-способных катионов и реакционных способностей в системе SiO_2 — CaO — MnO. *a* — абсорбционная способность для серы при 1425°; *b* — реакционная способность CaO и MnO.

Рис. 8. — Схематическое представление реакционно-способных катионов и реакционных способностей в системе SiO_2 — CaO — BaO. *a* — абсорбционная способность для серы при 1500°; в — реакционная способность CaO и BaO.

Рис. 9. — Схематическое представление реакционно-способных катионов и реакционных способностей в системах SiO_2 — CaO — FeO и SiO_2 — MgO — FeO. *a* — реакционные способности окислов CaO и FeO в системе SiO_2 — CaO — Fe O; *b* — реакционные способности окислов MgO и FeO.

Рис. 10. — Расположение плоскостей равновесия обессеривания в некоторых системах типа SiO_2 — CaO — MnO.

LES FONDEMENTS, D'ORDRE STRUCTURAL ET THERMODYNAMIQUE, DES RÉACTIONS DES LAITIERS MÉTALLURGIQUES LIQUIDES

RÉSUMÉ

Le présent mémoire résume les résultats de deux séries [1] [2] de travaux de recherches sur la constitution des laitiers métallurgiques liquides. La corroboration des résultats en question a permis d'établir des relations quantitatives et des valeurs numériques concernant les groupements d'ions, qui prennent naissance dans la masse des silicates fondus. Jusqu'ici, le fait que ces ions ne sont pas entièrement libres n'avait été qu'à peine entrevu, au cours de quelques-uns des travaux où l'on a appliqué les méthodes thermodynamiques au traitement des problèmes ayant trait aux silicates fondus.

Les mêmes résultats ont permis de tracer, pour le moment uniquement dans leurs lignes générales, les configurations et les mécanismes de formation de quelques-uns des groupements ioniques des solutions liquides, que sont, en dernière analyse, tous les laitiers en fusion.

D'autre part, il a été établi que, parmi ces solutions, il y en a qui sont douées de *réactivité*, dans les divers processus métallurgiques, comme il y en a d'autres qui sont incapables d'y participer. Les indications recueillies jusqu'à présent montrent que, lors de la formation des groupements ioniques, dont il est question ici, autant que dans l'établissement de leurs propriétés et de leurs réactions, le rôle prééminent appartient aux charges électrostatiques et aux rayons des ions qui y prennent part.

L'introduction des considérants d'ordre structural, comme facteur supplémentaire, non encore utilisé jusqu'ici, dans les investigations sur le physico-chimisme des laitiers liquides, permet d'élucider certains

problèmes encore obscurs, ainsi que de formuler quelques correctifs à appliquer au point de vue adopté, d'une manière courante, lors de l'étude de ces problèmes, ainsi que de certains autres. En particulier, elle a permis de fixer — sur des bases concrètes, d'ordre structural — les notions de *solution diluée* et de *solution concentrée*, du moins pour le cas des silicates fondus.

Dans le même ordre d'idées, le concept de groupements de particules matérielles, ayant des configurations propres et des compositions stables, et incapables de participer, du moins à quelques-unes des réactions des laitiers liquides, est de nature à fournir une image plastique — un modèle — à la notion *d'activité thermodynamique*, qui n'a été rattachée jusqu'ici, en aucune manière concrète, à la structure de la matière liquide. L'image ainsi conçue prête un sens matériel, en même temps qu'une justification, à la notion de *coefficient d'activité*, notion d'un usage très courant aujourd'hui, mais dont l'imperfection est mise en évidence par les anomalies que présentent ses variations en fonction des compositions, variations qui n'ont trouvé aucune explication plausible jusqu'à l'heure actuelle.

L'interprétation que l'auteur donne à cette notion ne se traduit d'ailleurs — lors du calcul des activités, ou dans les formules thermodynamiques — que par l'emploi d'un terme de soustraction, au lieu du facteur sous-unitaire de multiplication dont on se sert aujourd'hui. En d'autres termes, il s'agit d'une constante, qu'on doit soustraire du chiffre qui exprime la concentration analytique, pour obtenir la valeur numérique de l'activité thermodynamique. Cette opération, justifiée par les résultats exposés dans le présent mémoire, est en rapport direct avec les caractéristiques et avec les réactivités des laitiers métallurgiques liquides.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Teneurs en Fe_2O_3 des laitiers du système SiO_2 — MgO — FeO, fondus, à la température de 1650°C, en l'absence du fer métallique. En vignette : les réactivités des oxydes FeO et MgO, dans ces mêmes laitiers (schématisé).

Fig. 2. — Teneurs en Fe_2O_3 des laitiers du système SiO_2 — CaO — FeO, fondus à la température de 1650°C, en l'absence du fer métallique. En vignette : les réactivités des oxydes FeO et CaO, dans ces mêmes laitiers (schématisé).

Fig. 3. — Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système SiO_2 — CaO — FeO, à 1500°C. En vignette : les réactivités FeO et CaO, dans ces mêmes laitiers (schématisé).

Fig. 4. — Capacité d'absorption pour le soufre des laitiers du système SiO_2 — CaO — Al_2O_3, à 1500°C. En vignette : réactivité CaO, dans ces mêmes laitiers (schématisé).

Fig. 5. — Réactivité et activité thermodynamique d'un oxyde MO, du système SiO_2 — MO.

Fig. 6. — Schémas : réactivités et cations disponibles du système SiO_2 — CaO — MgO. *a*) Capacité d'absorption pour le soufre à 1500°C. *b*) Réactivités de la chaux et de la magnésie.

Fig. 7. — Schémas : réactivité et cations disponibles du système SiO_2 — CaO — MnO. *a*) Capacité d'absorption pour le soufre à 1425°C. *b*) Réactivités des oxydes CaO et MnO.

Fig. 8. — Schémas : Réactivités et cations disponibles du système SiO_2 — CaO — BaO. *a*) Capacité d'absorption pour le soufre à 1500°C). *b*) Réactivités des oxydes CaO et BaO.

Fig. 9. — Schémas : Réactivités et cations disponibles des systèmes SiO_2 — CaO — FeO et SiO_2 — MgO — FeO. *a*) Réactivités des oxydes CaO et FeO du système SiO_2 — CaO — FeO. *b*) Réactivités des oxydes MgO et FeO du système SiO — MgO — FeO.

Fig. 10. — Positions des plans d'équilibre de la désulfuration dans quelques systèmes SiO_2 — CaO — MnO.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

[1] — TRAIAN NEGRESCU și MARIA BOLGIU. *Puterea oxidantă a zgurilor elaborării oțelurilor*

[1 a] — I. *Relațiuni de echilibru în zgurile sistemului $SiO_2-MgO-FeO-Fe_2O_3$, în stare lichidă, la 1600°C, în absența fierului metalic.* Rev. Univ. „C. I. Parhon" și a Institutului Politehnic din București, — *2*, 87—102 (1955).

[1 b] — II. *Relațiuni de echilibru în zgurile sistemului $SiO_2-CaO-MgO-Fe_2O_3$, în stare lichidă, la 1650°C, în absența fierului metalic.* Rev. Univ. „C. I. Parhon" și a. Institutului Politehnic din București, *3*, 177—186 (1954).

[1 c] — III. *Relații de echilibru în zgurile sistemului $SiO_2-CaO-MgO-FeO-F_2O_3$, topite în creuzete deschise la 1550°C și la 1650°C, în absența fierului metalic.* Buletinul Institutului Politehnic din București, 18, (1956) (sub tipar).

[2] — TRAIAN TR. NEGRESCU. *Puterea desulfurantă a zgurilor de furnal înalt.*

[2 a] — **I.** *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor silico-calco-aluminoase, la 1500°C.* Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe tehnice și chimice, **III**, *2—4*, 385—401 (1951).

[2 b] — II. *Capacitatea de absorbție. pentru sulf. a zgurilor silico-calco magneziene, la 1500°C.* Bul. științ. Acad. R.P.R., Secțiunea de științe tehnice și chimice, **IV**, *3—4*, 271—282, (1952).

[2 c] — III. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ în stare lichidă, la 1460°C și 1550°C.* Studii și cercetări de metalurgie, **I**, *1*, 49—64 (1956).

[2 d] — IV. *Influența adauselor de MgO asupra puterii desulfurante a zgurilor sistemului $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, în stare lichidă, la 1525°C și 1575°C.* Studii și cercetări de metalurgie, **I**, *2*, 283—296 (1956).

[2 e] — V. *Capacitatea de absorbție. pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2-CaO-FeO$, în stare lichidă la 1500°C.* Studii și cercetări de metalurgie, **II**, *1*, 37—68 (1957).

[2 f] — VI. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2-CaO-MnO$, în stare lichidă, la 1425°C.* Studii și cercetări de metalurgie, **II**, *3*, 265—288 (1957).

[2 g] — VII. *Capacitatea de absorbție, pentru sulf, a zgurilor sistemului $SiO_2-CaO-BaO$, în stare lichidă, la 1500°C.* Studii și cercetări de metalurgie, **II**, *4*, (1957) sub tipar).

[2 h] — TRAIAN TR. NEGRESCU, *Relații cantitative corespunzătoare echilibrului zgurilor lichide din creuzetele furnalelor înalte* (În limba rusă). Comunicarea la „Conferința asupra tehnicii experimentale și a metodelor de cercetare la temperaturi înalte". Moscova, iunie (1957) (sub tipar).

[2 i] — TRAIAN TR. NEGRESCO, *Capacité d'absorption pour le soufre et constitution, à l'état liquide, des laitiers de haut fourneau.* Rev. (Roum.) de Métallurgie, **2**, *1*, 5—49 (1957).

[3 a] — TR. NEGRESCO, W. J. CROOK. *Sur les relations d'équilibre des oxydes du fer, dans les scories des fours d'affinage.* C.R. de l'Académie des Sciences. Paris, **202**, 2154—2157 (1936).

[3 b] — TR. NEGRESCO, W. J. CROOK, *Sur la constitution du système $SiO_2-FeO-Fe_2O_3-CaO-(MgO)$.* Bull. Acad. Roumaine, **18**, 69—73 (1936).

[3 c] — WELTON J. CROOK, *Recherches expérimentales sur la constitution minéralogique et sur l'action chimique des scories de l'élaboration de l'acier.* Teză de doctorat la Școala politehnică din București, (1936); J. Iron and Steel Inst., 137, *1*, 318 A (1938) Ceramic Abstracts, **18** *3*, 86 (1939).

[4] — E. FISCHER, S. WOLFF, *Schwefel in Schlacke und Schlackenwolle. Stuttgart*, **1**, *51*, 1—2.

[5] — F. D. RICHARDSON, C. J. B. FINCHAM, *Sulphur in Silicate and Aluminate Slags.* Proc. Royal Society, **223** seria A, 40—62 (1954), Jr. Iron and Steel Inst. **I**, *178*. 4—19 (1954).

[6] — M. REY *Les laitiers métallurgiques. Leur physico-chimisme.* Centre des Recherches Supérieures de la Métallurgie. Metz (1954).

[7] — A. DIETZEL, *Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen* etc. Zs. f. Elektrochemie, **48**, 9—23 (1942).

[8] — PAUL ISCHEBECK. JACOB WILLELMS, *Die Saure Schmelzen von Mangangehaltigen Eisenerzen zur Gewinnung Ferromangan.* A.f.d. Eisenhüttenwesen. **25**, *1*, 1—16 (1952).

[9] — BERNHARD OSANAN, *Lehbruch der Eisenhüttenkunde.* I, Leipzig. 738 (1923).
[10] — R. A. KARASEB. A. M. SAMARIN, *Activitatea sulfului în fierul lichid cu conținut de siliciu* (în limba rusă). Izvestiya Akademii Nauk SSSR — O.T.N. **3**, 170—173 (1956).
[11] — C. W. SHERMAN, JOHN CHIPMAN, *Influence du phosphore sur l'activité du soufre dans le fer liquide.* Rev. de Métallurgie, **48**, 613—618. Journal of Metals, **4**, *6*, 597—602 (1952).
[12] — C. R. TAYLOR, J. CHIPMAN, *Equilibria of Liquid Iron and Simple Basic and Acid Slags in a Rotating Induction Furnace.* Trans. A.I.M.E., **154**, 228—247 (1943).
[13] — KARL L. FETTERS, JOHN CHIPMAN, *Equilibria of Liquid Iron and Slags of the System* $CaO—MgO—FeO—SiO_2$. Trans. A.I.M.E., **145**, 95 (1941).

CONTRIBUŢII LA STUDIUL TERMIC AL MINERALELOR DIN ROCI

III. ANALIZA TERMODIFERENŢIALĂ A TRANSFORMĂRILOR CÎTORVA MINERALE ŞI A UNOR ROCI ARGILOASE

DE

OVIDIU BOLGIU şi AURELIA DUMITRESCU

În lucrări anterioare [1], [2] am studiat utilizînd analiza termodiferenţială unele minerale, care se întîlnesc adesea în rocile argiloase.

În nota de faţă vom examina în continuare rezultatele obţinute, pe aceeaşi cale şi în aceleaşi condiţii ca în cercetările precedente, asupra muscovitei, biotitei, antigoritului, chrysotilului, lepidocrocitului şi feldspatului.

Vom cerceta apoi modul în care se manifestă aceste transformări în amestecurile naturale de minerale din unele roci argiloase.

Pentru lămurirea influenţei unor minerale aluminoase asupra manifestării transformărilor caolinitului din rocile argiloase, vom avea în vedere şi analiza termodiferenţială a unei bauxite caolinoase.

A. TRANSFORMĂRILE MUSCOVITEI ŞI BIOTITEI

Transformările muscovitei şi biotitei în timpul încălzirii au făcut obiectul multor cercetări şi au dat prilejul unor numeroase discuţii. Au preocupat între altele nepotrivirile între diferite determinări ale procentului de apă rezultată prin deshidratare şi ale intervalului de temperatură de deshidratare.

Explicaţiile care s-au dat sînt toate legate de un grad mai mare sau mai mic de alterare al mineralelor cu care s-a lucrat.

În afară de aceasta W. P. Kelley, H. Jenny şi S. M. Brown ([3], p. 1103) au observat că între curba de deshidratare a muscovitei

măcinată fin şi cea a muscovitei măcinată mai grosolan există diferenţe sensibile.

Diagramele termodiferenţiale înregistrate de noi credem că sînt în armonie cu toate faptele observate pînă acum.

În planşa I, figura 1 redăm diagrama termodiferenţială a muscovitei, efectuată pe un fragment de cristal de mică de Voineasa (Cataracte), cu sudura termocuplului diferenţial introdusă şi strînsă între două feţe de clivaj.

În planşa I, figura 2 redăm diagrama termodiferenţială a aceleiaşi mici efectuată pe material fin măcinat.

În planşa I, figura 3 prezentăm rezultatul înregistrat pe biotită de Voineasa măcinată fin. Este destul de frapantă asemănarea între diagrama muscovitei măcinate şi a biotitei măcinate. În schimb muscovita nemăcinată prezintă o diagramă aparent diferită.

Vom încerca să vedem cauzele şi să lămurim fenomenele.

Pentru precizarea ideiilor am notat cu numere de la 1 la 14 punctele de discontinuitate sau inflexiune ale diagramei cristalului unic de mică (pl. I, fig. 1), făcută cu o sudură a termocuplului diferenţial strîns între două feţe de clivaj.

Cu numere de la 4′—14′ am notat punctele echivalente în diagrama muscovitei măcinate (pl. I, fig. 2) şi cu numere de la 4″—14″ pe cele similare din diagrama biotitei (pl. I, fig. 3).

În cazul cristalului unic de muscovită o sudură a termocuplului diferenţial vine în contact direct numai cu suprafeţele de clivaj. Acestea sînt la nivelul ionilor K^{1+} şi deci sînt separate de foiţele cu structură hidrargilitică prin foiţe de tetraedrii $[SiO_4)$ şi tetraedrii $[AlO_4]$ în proporţie respectiv de 4 la 1.

În aceste condiţii variaţiile de temperatură, care au loc în păturile cu structură hidrargilitică se transmit la sudura termocuplului diferenţial prin intermediul foiţelor tetraedrice rău conducătoare de căldură.

Tot timpul în care variaţiile de temperatură datorită transformărilor au loc în mod dominant în păturile hidrargilitice, aceste variaţii se transmit sudurii termocuplului mult mai atenuate decît în cazul contactului direct cu păturile hidrargilitice, cum este cazul la mica în pulbere.

Va putea exista şi o oarecare întîrziere în transmiterea acestor variaţii. De îndată ce transformările afectează, la temperaturi mai ridicate, mai intens şi păturile tetraedrice, fenomenul se manifestă invers.

Faptul că între păturile tetraedrice din reţeaua micei este o distanţă de 3,36 Å (fig. A, după A. G. Betehtin [4]) combinat cu faptul că mica clivează foarte uşor, face, ca — mai ales după măcinare — muscovita să poată adsorbi între foiţele ei, la marginea păturilor cu ioni K^{1+}, apă moleculară care se elimină mai greu decît apa higroscopică obişnuită.

Faptul acesta face ca în diagrama termodiferenţială a muscovitei măcinate eliminarea acestei ape să se prelungească pînă la 340°C şi să mascheze, din punct de vedere al efectului termic, eliminarea apei legate în foiţele hidrargilitice la marginea grăunţilor de mică. Aşa se explică bucla mare endotermică din diagrama muscovitei măcinate. În cazul

studiat al pirofilitului și talcului există un efect similar, dar mai puțin intens, care se extinde pînă la 190°C.

În cazul biotitei fenomenul este analog, dar el pare a fi completat de o legare a moleculelor de apă, mai ales după o oarecare alterare a biotitei, într-o formă asemănătoare celei pe care am numit-o de *tip brucitic* [2] și care pare a se manifesta pe diagramă la temperaturi sub 100°C ca și la hidratul de magneziu. Această idee s-ar putea asocia cu părerea exprimată de unii autori ([4], p. 441), că hidromoscovitul are o structură de trecere spre montmorillonită.

Este evident că în cazul cristalului unic de muscovită apa de care am vorbit nu se mai manifestă.

În lumina celor expuse diagramele termodiferențiale ale muscovitei și biotitei sînt perfect explicabile, ca și diferențele constatate de alți autori în legătură cu deshidratarea. Fenomenele de alterație prezentate de Ch. Kiefer ([5], p. 141—146) sînt și ele explicate. Există o tranziție gradată care credem că nu justifică constituirea de varietăți mineralogice α și β nici pentru mice și nici pentru celelalte minerale cu structură în foițe.

Pe baza celor ce preced interpretarea diagramelor capătă același aspect ca și în cazul pirofilitului.

Pentru muscovită deducem că apa se elimină treptat, așa cum se vede în cazul cristalului unic (pl. I, fig. 1), mai întîi apa higroscopică și apoi începînd de la marginea foițelor hidrargilitice din ce în ce mai adînc în etape succesive. Pînă la temperatura punctului 5 (465°C) se pare că nu se produce o dezorganizare sensibilă a rețelei, așa cum am văzut [2] și la pirofilit și talc, punctele 5, 5′ și 5″ avînd aceeași semnificație cu punctele p_5 și t_5 de la pirofilit și talc. În intervalul dintre punctele 5 și 7 deshidratarea continuă cu dezorganizarea păturilor hidrargilitice, analog cu intervalele $p_5 - p_8$ la pirofilit și $t_5 - t_8$ la talc. Începînd din punctul 7 și mai ales din punctul 8, apa continuă să se elimine simultan și cu dezorganizarea păturilor tetraedrice, pînă în punctul 12, unde încep să se organizeze nucleii noilor minerale, care la muscovit sînt γ-alumina și leucitul. Este probabil ca γ-alumina apare înainte de punctul 12, iar leucitul se organizează abia după punctul 13. Mărirea cristalelor însoțită de formarea sticlelor, cristobalitei și α-aluminei au loc probabil după punctul 14.

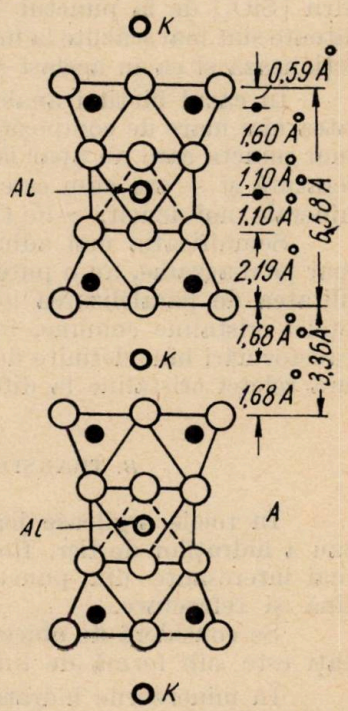


Fig. A. — Schema rețelei cristaline a muscovitei.

La pirofilit și talc [2] intervalului punctelor 7—12 îi corespunde intervalele $p_8 - p_{11}$, respectiv $t_8 - t_{11}$.

Analogia între muscovită, pirofilit şi talc este deplină, dar există diferenţe de temperatură, care sînt în sensul ce se poate prevedea teoretic. La muscovită punctul 5 este la 465°C, la pirofilit p_5 este la 375°C, iar la talc t_5 este la 360°C. Diferenţa în plus pentru mică corespunde legăturilor mai puternice, care determină şi o duritate mai mare.

În schimb din cauza prezenţei tetraedrilor $[AlO_4]$ alături de tetraedrii $[SiO_4]$ de la punctul 7 în sus temperaturile fenomenelor corespunzătoare sînt mai scăzute la mică decît la pirofilit şi talc. Prezenţa ionilor K^{1+} acţionează şi ea în acelaşi sens.

În cazul biotitei analogia este perfectă cu deosebirea că complexitatea mai mare de compoziţie şi prezenţa magneziului determină prezenţa unor puncte care nu apar la muscovită, determină mici diferenţe de temperatură şi — aşa cum este cunoscut — în faza finală 12″—14″, apar ca minerale noi leucit, γ-Fe_2O_3 şi spinel.

Semnificaţia mai adîncă a fiecăreia dintre buclele de detaliu, care apar pe diagrame, nu o putem preciza, dar apariţia lor sistematică şi posibilitatea de paralelizarea lor între minerale cu elemente de structură a reţelei cristaline comune, îndreptăţeşte credinţa că aceste bucle reflectă transformări bine definite de ordin atomic sau electronic, legate de structura reţelei cristaline la diferite temperaturi.

B. TRANSFORMĂRILE LEPIDOCROCITULUI

În rocile argiloase joacă un rol foarte important prezenţa oxizilor sau a hidraţilor de fier. Rocile argiloase cu conţinut mic de fier sînt cele mai interesante din punct de vedere tehnic, fiind utilizate în ceramica fină şi refractare.

Se consideră de obicei că în caolinuri şi argile, fierul nefixat în silicaţi este sub formă de limonită, hematită sau magnetită.

În minereurile hidratate de fier se consideră aproape totdeauna că este vorba de limonită. Am constatat că minereul de fier de la Moneasa-Vaşcău ca şi unele *limonite* importate în trecut de Soc. Reşiţa din Iugoslavia conţin şi lepidocrocit. De asemenea, şi o parte din fierul din argile este uneori tot sub formă de lepidocrocit.

La Ocna de Fier se găsesc foarte frumoase exemplare de lepidocrocit în cristale mari lamelare.

Pentru interesul pe care îl poate prezenta în cazul minereurilor de fier pentru aprecierea reductibilităţii lor şi pentru a putea aprecia eventuala prezenţă a lepidocrocitului în argile redăm diagrama termodiferenţială a lepidocrocitului de Ocna de Fier (pl. I, fig. 4), a unui minereu iugoslav cu lepidocrocit (pl. I, fig. 5), şi a minereului argilos-prăfos de Moneasa-Vaşcău (pl. I; fig. 6).

Din diagrama lepidocrocitului de Ocna de Fier, a cărui prezenţă nu ştim să fi fost semnalată pînă acum, se vede clar că el are o mare cantitate de apă absorbită, pe care o elimină pînă la 230°C. Este probabil că în această apă este cuprinsă şi ceva apă absorbită interlamelar.

PLANŞA I

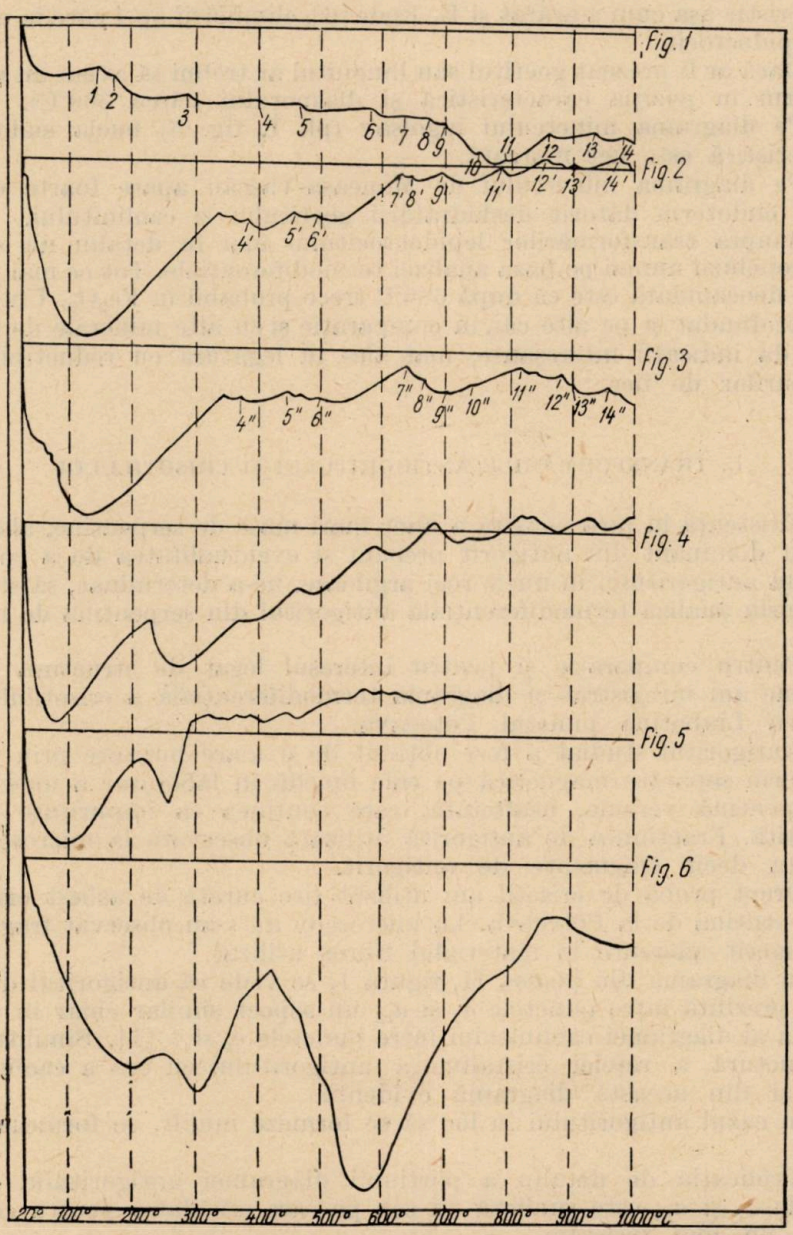


Fig. 1. — Cristal de muscovită de Voineasa. Fig. 2. — Muscovită măcinată de Voineasa. Fig. 3. — Biotită măcinată de Voineasa. Fig. 4. — Lepidocrocit de Ocna de Fier. Fig. 5. — Minereu de fier din R.P.F. Iugoslavia. Fig. 6. — Minereu de fier din regiunea Vaşcău-Moneasa.

Se observă prezenţa efectului endoterm cu maximum la 275°C, caracteristic aşa cum a arătat şi E. Rode [6], eliminării apei care ia naştere din lepidocrocit.

Dacă ar fi prezent goetitul sau limonitul ar trebui să avem un maxim endoterm în poziţia caracteristică şi diasporului (circa 560°C).

Pe diagrama minereului iugolsav (pl. I, fig. 5) bucla endotermă caracteristică este net marcată.

Pe diagrama minereului de Moneasa-Vaşcău apare foarte clar şi efectul endoterm datorit deshidratării goetitului şi caolinitului.

Asupra transformărilor lepidocrocitului mai în detaliu nu se pot trage concluzii numai pe baza analizei termodiferenţiale. Tot ce mai putem afirma deocamdată este că după 685°C trece probabil în Fe_2O_3. Un studiu mai aprofundat şi pe alte căi, în comparaţie şi cu alte minerale de fier ar putea da indicaţii interesante, mai ales în legătură cu reductibilitatea minereurilor de fier.

C. TRANSFORMĂRILE ANTIGORITULUI ŞI CRISOTILULUI

Existenţa în ţara noastră a unor mari mase de serpentine, alcătuite în mod dominant din antigorit precum şi eventualitatea de a constata prezenţa antigoritului în unele roci argiloase, ne-a determinat, să studiem şi noi prin analiză termodiferenţială antigoritul din serpentina de la Liubotina.

Pentru comparaţie şi pentru interesul legat de structura reţelei cristaline am înregistrat şi diagrama termodiferenţială a crisotilului din regiunea Liubotina punctul Potcoava.

Antigoritul studiat a fost obţinut de o mare puritate prin prepararea prin separare magnetică pe cale umedă în laborator a unei probe de serpentină verzuie, nealterată, care conţinea ca impuritate numai magnetită. Fracţiunea de antigorită utilizată observată la microscop nu prezenta decît fragmente de antigorit.

Drept probă de crisotil am utilizat fire curate de asbest crisotilic din serpentina de la Potcoava. La microscop nu s-au observat fragmente de antigorit aderente la materialul fibros utilizat.

În diagrama din planşa II, figura 1, se vede că antigoritul de Liubotina prezintă între punctele a_7 şi a_{13} un aspect similar chiar în detalii cu acela al diagramei caolinitului între punctele c_1 şi t [1]. Similitudinea de structură a reţelei cristaline a antigoritului cu cea a caolinitului apare şi din această diagramă evidentă.

În cazul antigoritului în loc să se formeze mullit, se formează forsterită.

Explicaţia de detaliu a porţiunii diagramei antigoritului dintre punctele a_7 şi a_{12} este similară cu cea pe care am dat-o pentru caolinit [1] şi nu mai insistăm.

Faptul că punctul a_7 se găseşte la 590°C în timp ce punctul corespunzător c_1 din diagrama caolinitului se găseşte la 430°C se explică prin legătura mai puternică a oxidrililor în cazul prezenţei magneziului

PLANȘA II

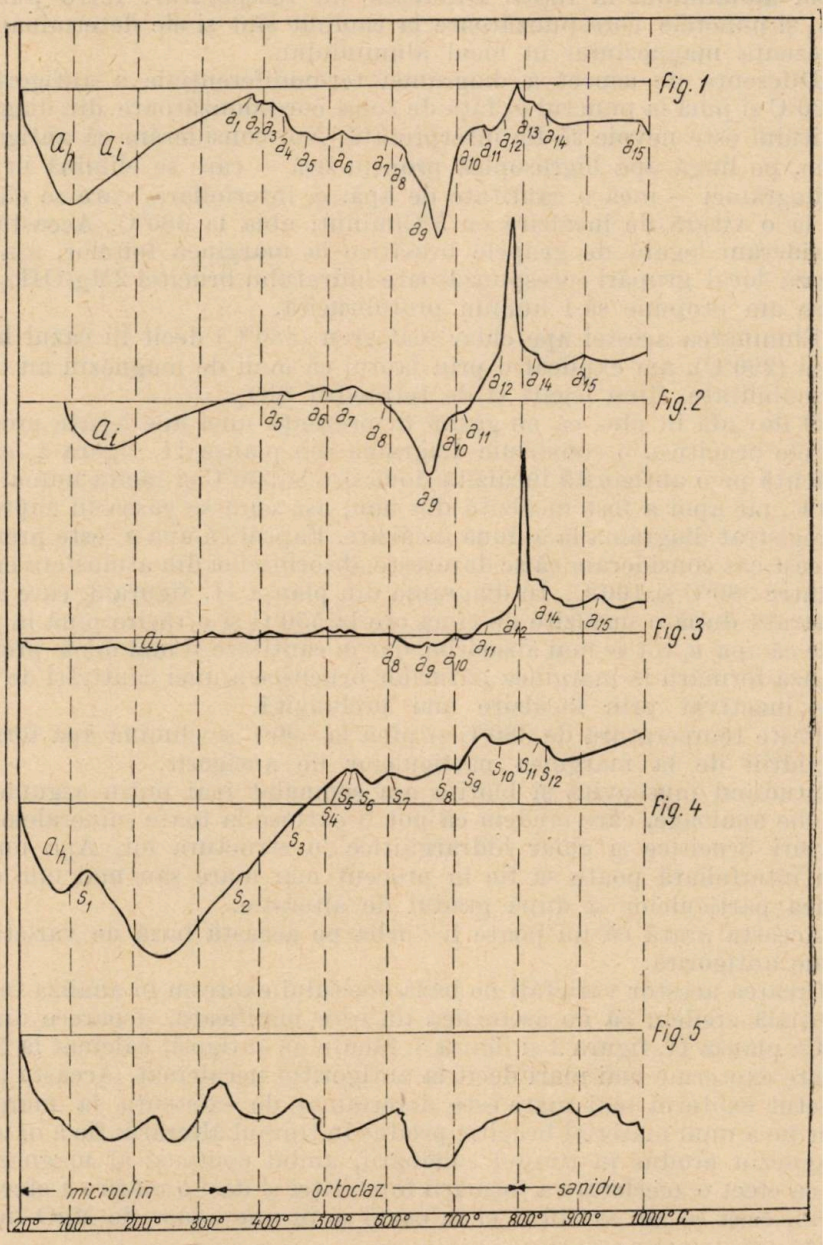


Fig. 1. — Antigorit de Liubotina. Fig. 2. — Antigorit de Liubotina calcinat 2 ore la 550°C. Fig. 3. — Antigorit de Liubotina calcinat 5 ore la 550°C. Fig. 4. — Crisotil de Potcoava. Fig. 5. — Feldspat de Dalci.

în locul aluminiului în reţea. Diferenţele de temperaturi între punctele $a_8 - a_{13}$ şi punctele corespunzătoare la caolinit sînt şi ele determinate tot de prezenţa magneziului în locul aluminiului.

Diferenţa de aspect a diagramei termodiferenţiale a antigoritului de la 20°C şi pînă la punctul a_7 faţă de zona corespunzătoare din diagrama caolinitului este nevoie să fie interpretată. Noi considerăm că antigoritul conţine, pe lîngă apa higrosopică propriu-zisă — care se elimină în zona a_h a diagramei — încă o cantitate de apă, a_i interfoliară, care se elimină total, la o viteză de încălzire cu 5°C/minut, abia la 380°C. Această apă o considerăm legată de grupele brucitice la marginea foiţelor, aşa încît formează local grupări corespunzătoare hidratului brucitei $2Mg(OH)_2.H_2O$ pe care am propune să-l numim protobrucită.

Eliminarea acestei ape chiar mai greu (380°C) decît în cazul hidrobrucitei (290°C), am explicat-o prin faptul că ionii de magneziu au o mai mică mobilitate, fiind legaţi şi de tetraedrii SiO_4.

O dovadă în plus că ne găsim în prezenţa unei ape legate probabil de foiţele brucitice, o constituie diagrama din planşa II, figura 2, care a fost făcută pe o antigorită încălzită două ore la 550°C şi răcită numai pînă la 100°C, iar apoi a fost încălzită din nou, aşa cum se găsea în cuptor, şi s-a înregistrat diagrama la a doua încălzire. Faptul că apa a_i este prezentă şi în acest caz considerăm că se datoreşte absorbţiei ei din atmosfera cuptorului între 380°C şi 100°C. În diagrama din planşa II, figura 3, care a fost înregistrată după o încălzire de cinci ore la 550°C şi o răcire pînă la 20°C, se vede că apa a_i tot se mai absoarbe, dar în cantitate şi mai mică probabil din cauza formării la marginea păturilor brucitice a unei cantităţi de MgO relativ inactivat prin încălzire mai prelungită.

Peste temperatura de 380°C şi pînă la 590°C se elimină apă formată din oxidrili de la marginea particulelor de antigorit.

Studiind muscovita şi biotita am semnalat mai puţin argumentat fenomene analoage, care credem că pot fi extinse la toate mineralele care au pături brucitice şi chiar hidrargilitice în structura lor. Apa numită de noi interfoliară poate să fie în procent mai mare sau mai mic după mărimea particulelor şi după gradul de alteraţie.

Aceasta arată că nu poate fi vorba pe această bază de varietăţi α şi β de antigorită.

Crearea acestor varietăţi pe baza efectului exoterm în analiza termodiferenţială credem că de asemenea nu este justificată, deoarece diagramele din planşa II, figura 2 şi figura 3, făcute pe antigorit calcinat la 550°C au efecte exoterme mai mari decît la antigoritul necalcinat. Aceasta arată că efectul exoterm mai mare este determinat de existenţa la marginea foiţelor fie a unui material brucitic produs în timpul alterării, fie a oxidului de magneziu produs în timpul calcinării, ambii compuşi ai magneziului avînd ca efect o accelerare a formării forsteritei şi deci o mărire a efectului exoterm, ceea ce am verificat şi în cazul unui mic adaos de MgO în serpentină.

Pe baza celor ce preced rezultă că ar trebui să atribuim antigoritului formula

$$Mg_6Si_4O_{10}\ (OH)_8 + nH_2O$$

PLANŞA III

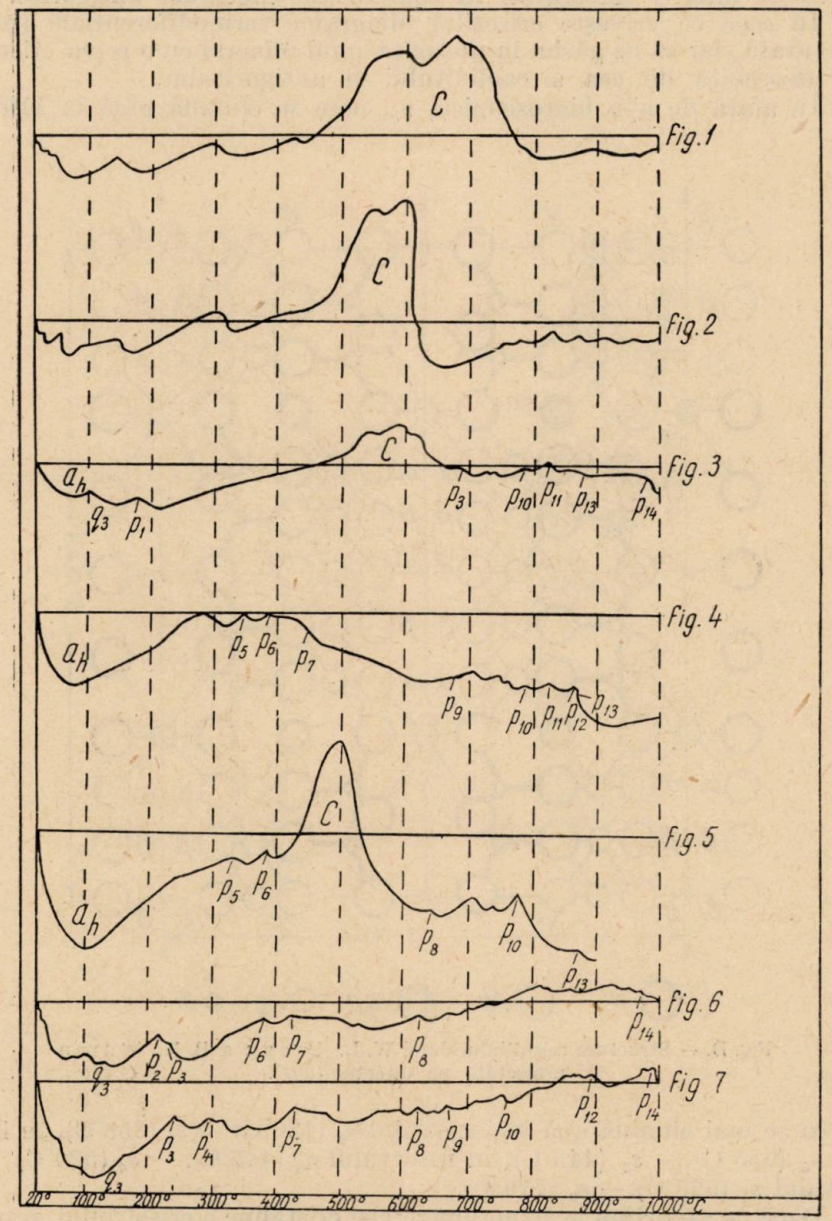


Fig. 1. — Argilă de Vai de Ei (nespălată). Fig. 2. — Argilă de Vai de Ei (spălată) Fig. 3. — Şist de Viezuroiu (nespălat). Fig. 4. — Şist de Viezuroiu (spălat). Fig. 5. — Şist de Schela. Fig. 6. — Şist de Viezuroiu (nespălat). Fig. 7. — Şist de Viezuroiu (spălat).

Această formulă ar fi în acord cu cantitatea de apă variabilă determinată de diferiţi cercetători în compoziţia diferitelor antigorite.

În ceea ce priveşte crisotilul diagrama termodiferenţială (pl. II, fig. 4) arată clar că ne găsim în prezenţa unui mineral cu o reţea cristalină total deosebită de cea a caolinitului şi antigoritului.

În afară de apa higroscopică, a_h, care se elimină pînă la 110°C se

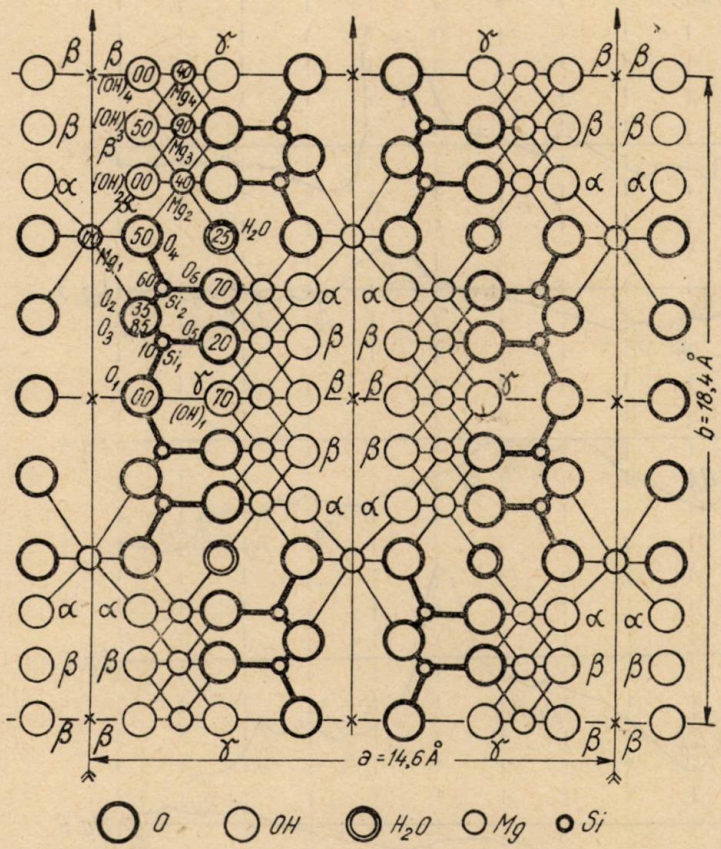


Fig. B. — Structura crisotilului după W. L. Bragg şi B. E. Waren proiectată pe direcţia (001).

vede că se mai elimină apă în intervalul s_1 (120°C) — s_2 (355°C), în intervalul s_2 (355°C) — s_3 (445°C), în intervalul s_3 (445°C), — s_4 (520°C) şi în intervalul s_4 (520°C) — s_9 (710°C).

Dacă ne raportăm la structura reţelei cristaline a crisotilului, propusă de W. L. Bragg şi B. E. Warren [8], p. 43), (fig. B) constatăm, că există apă slab legată în golurile dintre tetraedrii [SiO_4] şi grupările [MgO_6], care se elimină probabil în intervalul s_1 (120°C) — s_2 (355°C).

Există apoi oxidrilii legați de ionii de magneziu izolați (poziții α în figură), care formează probabil apa care se elimină între s_2 (355°C) și s_3 (445°C).

Oxidrilii din poziția β formează apa care se elimină între s_3(445°C) și s_4(520°C), iar oxidrilii din poziția γ dau apa care se elimină între s_4(520°C) și s_9(710°C).

Simultan cu ultima apă eliminată începe, după 600°C, să se formeze forsterită într-o fază metastabilă, încă orientată după structura crisotilului, iar în intervalul s_{10} — s_{12} se ordonează nucleele cristaline de forsterită, care încep să crească după s_{12}(810°C).

Acordul perfect între diagrama termodiferențială a crisotilului și structura sa reticulară ilustrează încă o dată valoarea analizei termodiferențiale ca metodă de investigație științifică.

D. TRANSFORMĂRILE FELDSPATULUI

Cu excepția cuarțului, toate mineralele studiate pînă acum au fost minerale hidratate și o mare parte din fenomenele endoterme constatate se datorau eliminării apei formate în timpul proceselor de deshidratare.

În cazul feldspatului fenomenele endoterme trebuie să fie legate fie de transformări în rețeaua cristalină, fie de variații ale căldurii specifice fără schimbări în rețea. Este probabil că efectele endoterme mai importante sînt cele determinate de schimbări în rețea și corespund unor varietăți polimorfe.

Diagrama figurată (pl. II, fig. 5) a fost înregistrată pe microclin roz-gălbui, provenind din pegmatitele de la Dalci (Banat).

O interpretare de detaliu a diagramei este imposibil de dat în stadiul cunoștințelor actuale asupra tranformării feldspaților.

În linii cu totul generale diagrama pare a confirma părerile exprimate de unii cercetători în sensul trimorfismului feldspatului potasic.

Microclinul este conform acestor opinii ([8], p. 710—712) varietatea de temperatură joasă, ortoclazul, cea de temperatură medie, iar sanidinul cea de temperatură înaltă.

Aspectul general al diagramei înregistrate de noi îl interpretăm în sensul că microclinul se transformă în ortoclaz între 250 și 330°C. Ortoclazul suferă o transformare în trei trepte între 345 și 800°C, trecînd apoi în sanidin. Detaliile transformărilor și interpretarea diferitelor bucle din diagramă rămîne o problemă deschisă. Considerăm că diagrama ca fapt experimental, este de natură să genereze noi cercetări pe diferite căi, pentru lămurirea problemei așa de neclare a transformării și structurii feldspaților.

Credem că după temperatura de 990°C grăunții de sanidin sinterizează cu un puternic efect endoterm, care se accentuează cu cît feldspatul este mai fin măcinat. În amestecurile cu caolinit efectul apare și mai net, chiar la mai puțin de 10% feldspat.

E. COMPOZIŢIA MINERALOGICĂ A UNOR ROCI, ÎN LUMINA TRANSFORMĂRILOR MINERALELOR STUDIATE

În capitolul privitor la montmorillonită din nota anterioară [2] am cercetat o serie de bentonite. În cele ce urmează vom examina :

1. Roci cu pirofilit, din ţara noastră ;
2. Caolinuri indigene şi caolinuri din R. P. Bulgaria ;
3 Argile refractare.

Pentru comparaţie vom utiliza şi o diagramă termodiferenţială a unor bauxite caolinoase de Lunca Sprie.

1. Roci cu pirofilit

În regiunea Vai de Ei-Schela-Viezuroiul precum şi în regiunea Rafaila (Sud Lainici), există importante zăcăminte de roci pirofilitice, fie cu aspect de argile mai mult sau mai puţin cărbunoase, fie sub formă de şisturi de asemenea mai mult sau mai puţin cărbunoase. Şisturile moi cu aspect de argile se găsesc mai mult la Vai de Ei şi Rafaila.

Iviri similare cunoaştem şi la Livezeni.

În planşa III, figurile 1—7 sînt redate diagramele termodiferenţiale ale acestor roci pirofilitice naturale şi în unele cazuri spălate în laborator.

Din aceste diagrame se vede că toate rocile acestea sînt alcătuite în mod dominant din pirofilit.

În diagramele din planşa III, figurile 1, 2, 3 şi 5 se vede că materialul negru din roci nu este grafit ci substanţă cărbunoasă asociată probabil cu hidrocarburi, care arde producînd efectele exoterme *C*, între 400 şi 780°C. Aprinderea mai timpurie sau mai tîrzie depinde de substanţele organice prezente.

Pe diagrame am notat punctele care se pot paraleliza cu cele de pe diagrama pirofilitului [2]. Buclele sau punctele notate cu litera q urmată de un număr corespund celor din diagrama cuarţului dată într-o lucrare precedentă [1].

Se observă că pe diagrama şistului de Viezuroiu spălat (pl. III, fig. 4) nu mai apare bucla q_3 corespunzătoare cuarţului, care era prezentă în diagrama şistului de Viezuroiu nespălat (pl. III, fig. 6). Nu mai apare nici bucla exotermă produsă de arderea substanţei cărbunoase. Eliminarea cuarţului şi materialului cărbunos prin spălare, se verifică exactă şi prin examenul microscopic.

Prin spălare, se vede din diagrame, că materialul a absorbit mai multă apă.

Se vede de asemenea că şistul de Schela care apare în zăcămînt mult mai alterat decît cel de Viezuroiul reţine mai multă apă absorbită şi poate în parte legată de marginea spaţiilor dintre foiţe ca la mică.

Proba de şist tot de la Viezuroiul (pl. III, fig. 6 şi 7), care are foarte puţină substanţă cărbunoasă prezintă un foarte mic efect exoterm, la cea nespălată între 400 şi 510°C, iar la cea spălată între 400 şi 475°C.

TABELA DE ANALIZE CHIMICE

Denumirea	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	PC
Caolin de Zettliz	50,39	34,97	—	0,61	0,40	0,16	0,57	—	—	11,20
Caolin de Hărghita (pl. V fig. 3)	50,09	34,90	urme	1,09	2,63	1,12	1,13	0,81	—	9,33
Caolin de Aghireș (pl. V, fig. 2)	54,36	31,31	—	1,48	0,25	0,52	0,59	0,49	—	0,86
Caolin de Kaolinovo I	53,75	33,75	—	1,02	0,60	0,32	0,73	0,77	—	8,94
Caolin de Kaolinovo II	57,14	28,81	0,57	1,20	0,46	0,76	0,38	0,07	—	10,59
Caolin de Kaolinovo III	75,52	15,24	0,59	1,08	0,95	0,72	0,32	0,10	—	5,40
Caolin de Senovo	58,50	28,81	0,05	1,07	11,19	0,75	0,68	0,10	—	8,75
Argilă de Bănlaca (pl. VI, fig. 1)	48,10	36,22		2,05	0,40	0,76	—	—	—	12,16
Argilă de Bănlaca (pl. VI, fig. 2)	48,59	32,27	0,78	3,07	0,94	1,02	1,45			11,06
Argilă de Suncuiuș	47,44	37,05	—	2,35	0,24	—	—	—	—	12,16
Argilă de Fîntînele	63,09	26,75	—	1,67	0,54	urme	—	—	—	7,87
Argilă de Dealul Curcii	52,56	32,56	—	1,62	0,42	urme	—	—	—	10,11
Argilă de Medgidia	59,79	28,30	—	2,40	1,00	8,58	—	—	—	11,60
Argilă de Gîrnic (pl. VII, fig. 2)	41,82	37,63	—	5,43	0,45	0,22	—	—	—	14,01
Argilă de Gîrnic (pl. VII, fig. 4)	36,56	38,02	—	7,68	2,01	0,20	—	—	—	14,50
Argilă de Gîrnic (pl. VII, fig. 1)	43,01	41,03	—	0,85	—	—	—	—	—	14,71
Sist pirofilitic de Viezuroiu	60,32	28,00	—	2,53	1,26	0,90	1,35	0,09	—	5,35
Sist de Schela	60,65	28,07	0,83	2,66	1,25	1,21	0,10	0,05	—	5,12
Argilă de Caciţa	59,20	26,92	0,35	2,00	1,12	0,68	2,46	0,80	—	6,43
Argilă de Caciţa	49,41	33,63	0,56	2,12	0,72	0,90	1,03	0,21	—	11,37
Argilă de Caciţa	58,10	25,95	0,90	2,15	0,76	1,05	0,86	0,14	—	10,00
Argilă de Caciţa	50,51	33,24	0,40	2,14	0,76	0,95	1,05	0,17	—	10,01
Argilă de Caciţa	60,72	24,22	0,78	1,70	2,01	1,08	2,60	0,66	—	6,35
Talc de Cerişor	61,83	0,26	—	0,22	0,18	31,5	—	—	—	4,80
Pirofilit de Viezuroiu	66,00	26,92	—	0,03	0,50	0,40	0,50	0,05	—	4,48

Se remarcă că prin spălarea acestui şist apar mai distinct punctele de transformare ale pirofilitului şi ale cuarţului care sînt însă mai puţin ample, probabil prin eliminarea grăunţilor mari la spălare. Prezenţa apei absorbite în cantitate mai mare în proba spălată se manifestă şi în acest caz.

Proba de şist moale de la Vai de Ei nespălată (pl. III, fig. 1) şi cea spălată (pl. III, fig. 2) prezintă pe diagrama termodiferenţială un aspect cu totul aparte între 20 şi 100°C, probabil din cauza substanţelor de natură organică. Prin spălare se elimină cărbunele sub formă de antracit, care se aprinde mai greu şi rămîne cărbune şi substanţe organice, care se aprind mai uşor şi ard pînă la 650°C.

Transformările substanţei organice maschează pe cele ale pirofilitului, care se recunosc destul de slab, dar nu se constată transformări aparţinînd altor minerale.

Caracterul pirofilitic al acestui material şi conţinutul de Fe_2O_3 sub 1% atît la proba nespălată, cît şi la cea spălată îl recomandă în mod deosebit pentru ceramica fină, mai ales pentru scopurile electrotehnice.

Această ceramică va putea fi arsă la aproximativ 1 150°C şi va avea probabil proprietăţi excepţionale, aşa cum este cunoscut pentru materiale similare.

Şisturile negre din ivirile de la Rafaila sînt identice cu cele de la Vai de Ei.

Şisturile de la Schela şi Viezuroiu, mai puţin cărbunoase au mai mult fier şi o culoare de ardere la 1 100°C roză, ceeace arată că ele vor putea fi utilizate numai în parte în ceramica fină.

Rolul acestor roci în fabricarea pieselor refractare cu dimensiuni precise şi cu rezistenţă la şoc termic poate fi interesant.

Socotim că s-a dat prea puţină atenţie pînă acum acestor roci, din care se pot obţine produse valoroase. Nu este locul să insistăm asupra condiţiilor geologice de apariţia acestor roci, menţionăm însă că este vorba de rezerve importante.

2. Caolinuri indigene şi caolinuri din R.P. Bulgaria

Ne vom ocupa deocamdată de caolinurile spălate, indigene de la Aghireş şi Hărghita, precum şi de cele spălate de la Kaolinovo (fostul Bojidar) şi Senovo din R. P. Bulgaria.

În planşa IV, figurile 1—4 sînt redate diagramele termodiferenţiale ale unor probe întîmplătoare provenind din producţia curentă de caolinuri.

Probele de la Kaolinovo şi Senovo au fost luate în iulie 1952, cea de la Aghireş în octombrie 1953, iar cele de la Hărghita în noiembrie 1955.

Evident că în aceste condiţii diagramele înregistrate sînt indicative pentru caolinul produs în epoca luării probelor. Calitatea produselor a putut varia în timp uneori sensibil, aşa cum se poate vedea, în cazul caolinului de Aghireş, în diagrama din planşa V, figura 2 care corespunde unei probe din producţia din august 1956.

PLANŞA IV

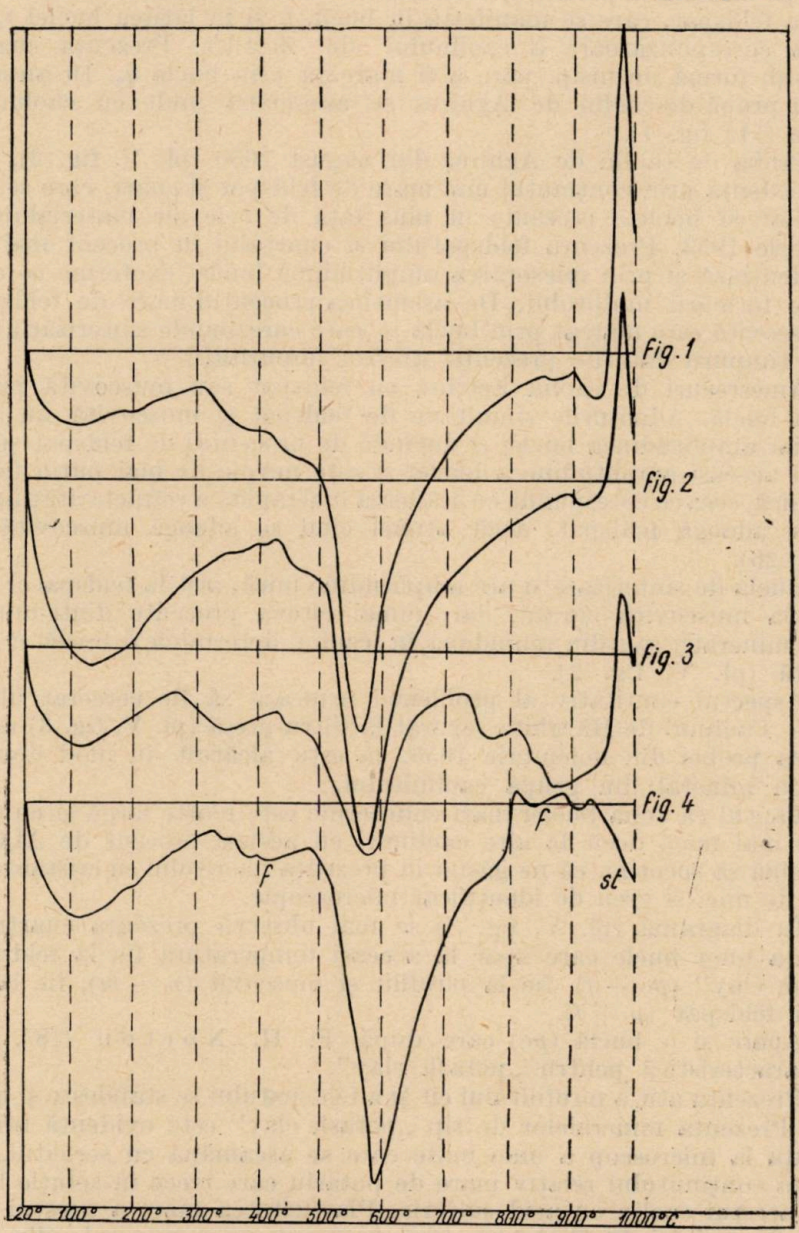


Fig. 1. — Caolin de Kaolinovo I. Fig. 2. — Caolin de Kaolinovo II.
Fig. 3. — Caolin de Kaolinovo III. Fig. 4. — Caolin de Senovo.

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA

— Caolinul de Aghireş apare pe baza diagramei din planşa V, figura1, făcută pe materialul produs în octombrie 1953, ca fiind alcătuit din caolinit cu ceva feldspat, care se manifestă în bucla f_1 şi în lăţirea buclei f_2, faţă de cea corespunzătoare a caolinului de Zettlitz. Prezenţa cuarţului liber, sub formă de nisip, pare a fi marcată prin bucla q_2. În ansamblu această probă de caolin de Aghireş se aseamănă mult cu caolinul de Zettlitz ([1] fig. 1).

Proba de caolin de Aghireş din august 1956 (pl. V, fig. 2), diferă de precedenta prin conţinutul mai mare de feldspat şi cuarţ, care se manifestă clar în buclele prezente în plus faţă de cele ale materialului din octombrie 1953. Prezenţa feldspatului şi cuarţului în procent mai mare se evidenţiază şi prin micşorarea amplitudinei buclei exoterme corespunzătoare formării mullitului. De asemenea procentul mare de feldspat şi de muscovită este marcat prin bucla *st*, care corespunde sinterizării rapide şi mai timpurii datorite prezenţei acestor impurităţi.

Amestecuri de caolin Zettlitz cu feldspat sau muscovită prezintă aceeaşi buclă. Adaosurile simultane de feldspat şi muscovită au acelaşi efect, iar amplitudinea buclei *st* depinde de procentul de feldspat şi mică. Pentru aceeaşi amplitudine a buclei *st* este nevoie de mai puţin feldspat decît mică, ceea ce corespunde cu scăderea mai rapidă a refractarităţii, atunci cînd se adaogă feldspat, decît atunci cînd se adaogă muscovită ([7], p. 25—26).

Bucla de sinterizare *st* are amplitudine mică, atît la feldspatul curat, cît şi la muscovita curată, dar numai cîteva procente dintr-unul din aceste minerale, sau din amîndouă în caolin determină o buclă *st* foarte marcată (pl. V, fig. 2).

Aspectul cantitativ al problemei urmează să fie cercetat ulterior.

— Caolinul de Hărghita separat la filtru-presă (pl. V, fig. 3) rezultă, pe baza probei din noiembrie 1955, că este alcătuit în mod dominant dintr-un mineral din grupa caolinitului.

Faptul că zona buclei mari endoterme este foarte largă şi cu amplitudine mai mică decît la alte caolinuri cu acelaşi procent de Al_2O_3, ne determină să socotim, că ne găsim în prezenţa nacritului cu cristale excepţional de mici şi greu de identificat microscopic.

În diagramă (pl. V, fig. 3) se mai observă prezenţa cuarţului şi prezenţa unor bucle care apar la aceeaşi temperatură fie la feldspat şi „potash clay" ($pc + f$), fie la pirofilit şi muscovit ($p + m$), fie la pirofilit şi feldspat ($p + f$).

Apare şi o buclă (pc) care după F. H. Norton ([8], p. 58) este caracteristică pentru „potash clay".

Prezenţa atît a pirofilitului cît şi a feldspatului se stabileşte şi microscopic. Prezenţa mineralelor de tip „potash clay" este evidentă atît prin prezenţa la microscop a unei mase care se aseamănă cu sericitul, cît şi pe baza conţinutului relativ mare de potasiu care trece în soluţie la fierberea acestui caolin cu acid sulfuric. Plasticitatea mare a acestui caolin (peste 32 unităţi Pfefferkorn), fără prezenţa unor minerale din grupa montmorillonitelor, arată că nu poate fi vorba de sericit, ci de „potash clay".

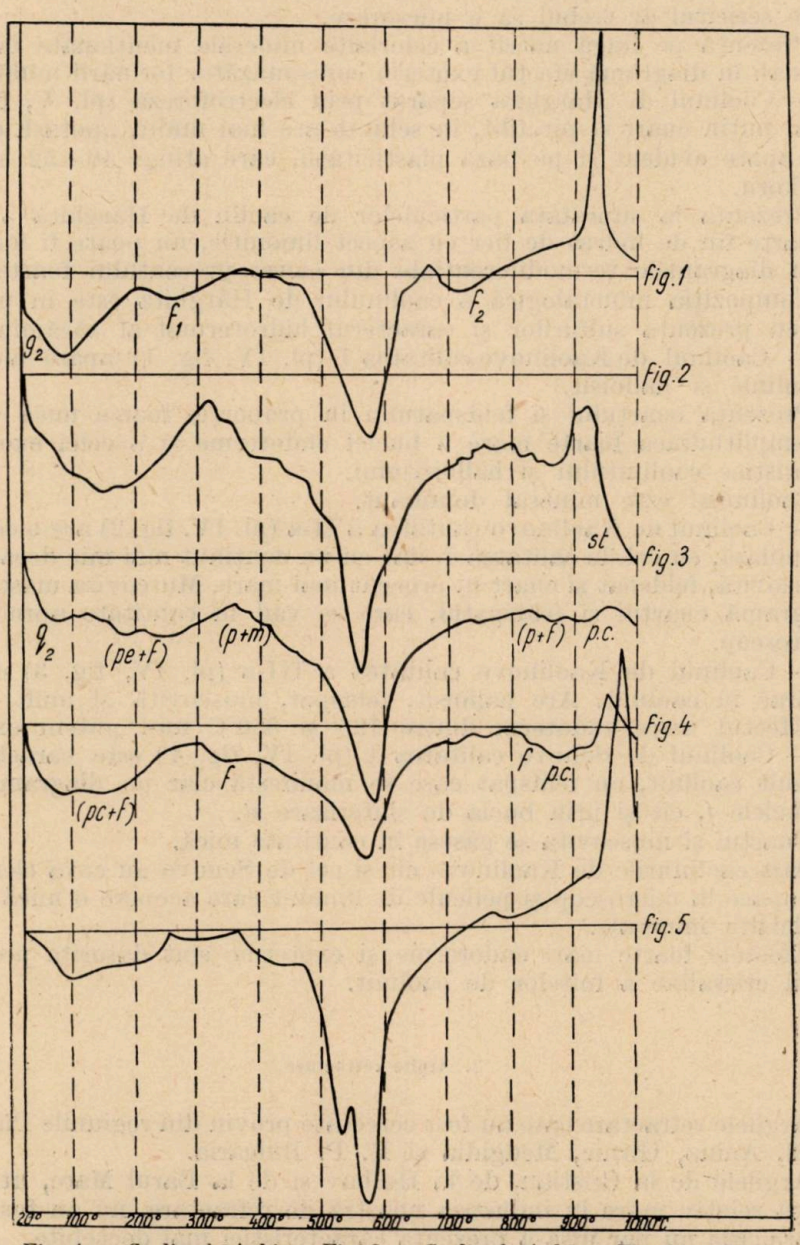


Fig. 1. — Caolin de Aghireş. Fig. 2. — Caolin de Aghireş. Fig. 3. — Caolin de Hărghita (filtru-presă). Fig. 4. — Caolin de Hărghita (electroforeză) Fig. 5. — Bauxită albă de Lunca Sprie.

În același sens pledează și contracția mare la uscare, contracție pe care sericitul ar trebui să o micșoreze.

Prezența pe lîngă nacrit a celorlalte minerale menționate face să apară slab în diagramă efectul exoterm corespunzător formării mullitului.

— Caolinul de Hărghita separat prin electroforeză (pl. V, fig. 4) are mai puțin cuarț și pirofilit, în schimb are mai multă „potash clay", ceea ce apare evident și pe baza plasticității, care atinge 40—52 unități Pfefferkorn.

Prezența la suprafața particulelor de caolin de Hărghita a unui film foarte fin de hidrat de fier cu aspect limonitic, nu poate fi identificată în diagramele termodiferențiale din cauza procentului foarte mic.

Compoziția mineralogică a caolinului de Hărghita este în perfect acord cu prezența sulfurilor și caracterul hidrotermal al zăcămîntului.

— Caolinul de Kaolinovo calitatea I (pl. IV, fig. 1) apare alcătuit din caolinit și halloisit.

Prezența cuarțului și feldspatului în proporție foarte mică determină amplitudinea foarte mare a buclei endoterme și a celei exoterme caracteristice caolinitului și halloisitului.

Caolinitul este mineral dominant.

— Caolinul de Kaolinovo calitatea a II-a (pl. IV, fig. 2) are o compoziție similară, cu cel de calitatea I, dar cu un conținut mai mic decaolinit, cu muscovită, feldspat și cuarț în procent mai mare. Muscovita maschează în diagramă cuarțul și feldspatul, care se văd în cantitate apreciabilă la microscop.

— Caolinul de Kaolinovo calitatea a III-a (pl. IV, fig. 3) este și mai sărac în caolinit. Are halloisit, feldspat, muscovită și mult cuarț.

Efectul mare endoterm dintre 725 și 850°C nu-l putem explica.

— Caolinul de Senovo calitatea I (pl. IV, fig. 4) este caracterizat prin mult caolinit, cu feldspat care se manifestă clar pe diagramă atît prin buclele *f*, cît și prin bucla de sinterizare *st*.

Cuarțul și muscovita se găsesc în cantitate mică.

Atît caolinurile de Kaolinovo cît și cel de Senovo au ceva elemente negre, opace la microscop și pelicule de limonit care acopere o mică parte din celelalte minerale.

Efectele foarte mari endoterme și exoterme sînt datorite probabil și stării cristaline a foițelor de caolinit.

3. Argile refractare

Argilele refractare care au fost cercetate provin din regiunile Pădurea Craiului, Anina, Gîrnic, Medgidia și R. P. Bulgaria.

Argilele de la Cristian, de la Holbav și de la Barul Mare, utilizate pe scară relativ mare în industria noastră de refractare, nu au fost încă cercetate. Ele nu par însă a prezenta caracteristici mai deosebite.

Nu am căutat să examinăm în detaliu fiecare argilă în parte ci ne-am mulțumit să redăm diagramele înregistrate și să scoatem în relief ceeace ni s-a părut mai interesant.

PLANŞA VI

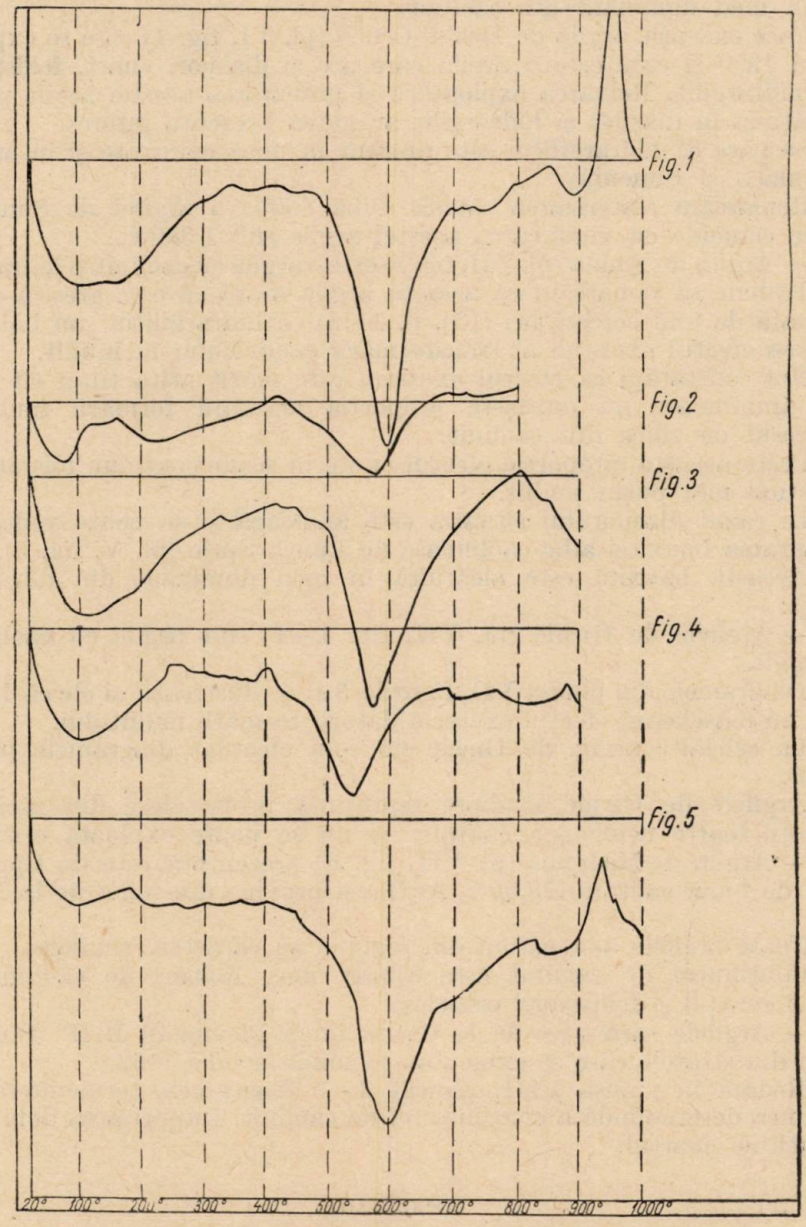


Fig. 1. — Argilă de Bănlaca. Fig. 2. — Argilă de Bănlaca. Fig. 3. — Argilă de Şuncuiuş. Fig. 4. — Argilă de Dealul Crucii. Fig. 5. — Argilă de Fîntînele.

Argilele din regiunea Pădurea Craiului (pl. VI) sînt în general alcătuite în mod dominant din caolinit.

Face excepţie argila de Dealul Crucii (pl. VI, fig. 4) care se exploata în anul 1950 şi care este o argilă care are şi diaspor, cuarţ, feldspat şi puţin hidrargilit. Reluarea exploatării şi prepararea acestei argile pentru îmbogăţirea în diaspor şi hidrargilit ar putea prezenta interes.

Se pare că hidrargilitul este prezent în mică cantitate şi în argilele de Bănlaca şi Şuncuiuş.

Remarcăm sinterizarea rapidă după 850°C a argilei de Şuncuiuş, ceea ce coincide cu vitrificarea acestei argile sub 1 350°C.

— Argila de Anina (pl. VII, fig. 5) este o argilă cu caolinit şi hidrargilit.

Trebuie să remarcăm că această argilă arată că este greşită opinia exprimată de unii cercetători ([3], p. 1113) că hidrargilitul sau böhmitul ar masca efectul exoterm al transformării caolinitului în mullit.

Noi constatăm că efectul exoterm este mărit atîta timp cît mineralele aluminoase nu depăşesc proporţia necesară formării mullitului cu excesul de silice din caolinit.

Peste această proporţie efectul exoterm scade continuu formîndu-se procentual mai puţin mullit.

În cazul diasporului situaţia este analoagă şi se poate vedea clar pe diagrama bauxitei albe caolinoase de Lunca Sprie (pl. V, fig. 5).

Această bauxită este alcătuită în mod dominant din diaspor şi caolinit.

— Argilele de Gîrnic (pl. VII, fig. 1—4) sînt argile cu caolinit şi hidrargilit.

Diagramele din planşa VII, figurile 3 şi 4, ilustrează şi ele că hidrargilitul nu maschează efectul exoterm datorit formării mullitului.

La celelalte argile de Gîrnic nu s-au efectuat diagramele pînă la 1 000°C.

Argilele de Gîrnic studiate reprezintă probe alese din zăcămînt, care este foarte neomogen calitativ şi nu se poate exploata economic.

— Argila de Medgidia (pl. VII, fig. 6) prezentată, este de tipul albgălbui de bună calitate (28,30% Al_2O_3) şi provine din mina de la Mircea Vodă.

Toate argilele albe-gălbui din regiune au caractere similare.

Conţinutul de caolinit este relativ mic. Alături de caolinit este prezent cuarţul şi feldspatul ortoclaz.

— Argilele sarmatice de la Caciţa lîngă Plevna în R. P. Bulgaria, provin din stratele care se exploatau în mină în iulie 1952.

Redăm în planşa VIII, figurile 1—5 diagramele termodiferenţiale în ordinea descrescîndă a conţinutului de caolinit. Impuritatea dominantă o constituie cuarţul.

CONCLUZII

Interpretarea analizelor termodiferenţiale ale mineralelor şi rocilor de care ne-am ocupat constituie o problemă dificilă şi uneori insolubilă pentru unele roci.

PLANŞA VII

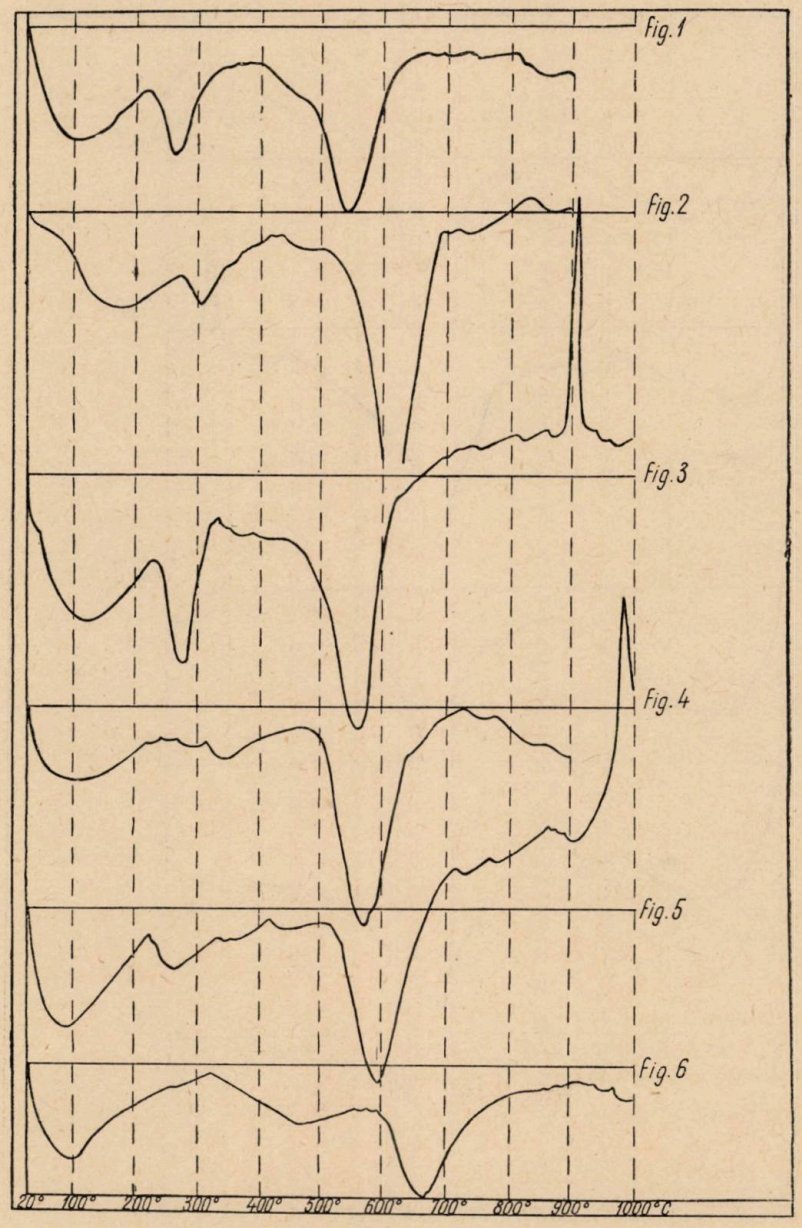


Fig. 1. — Argilă de Gîrnic, albă-roz. Fig. 2. — Argilă de Gîrnic, roşie. Fig. 3. — Argilă de Gîrnic, albă-roşietică. Fig. 4. — Argilă de Gîrnic, roşu închis. Fig. 5. — Argilă de Anina. Fig. 6. — Argilă de Medgidia.

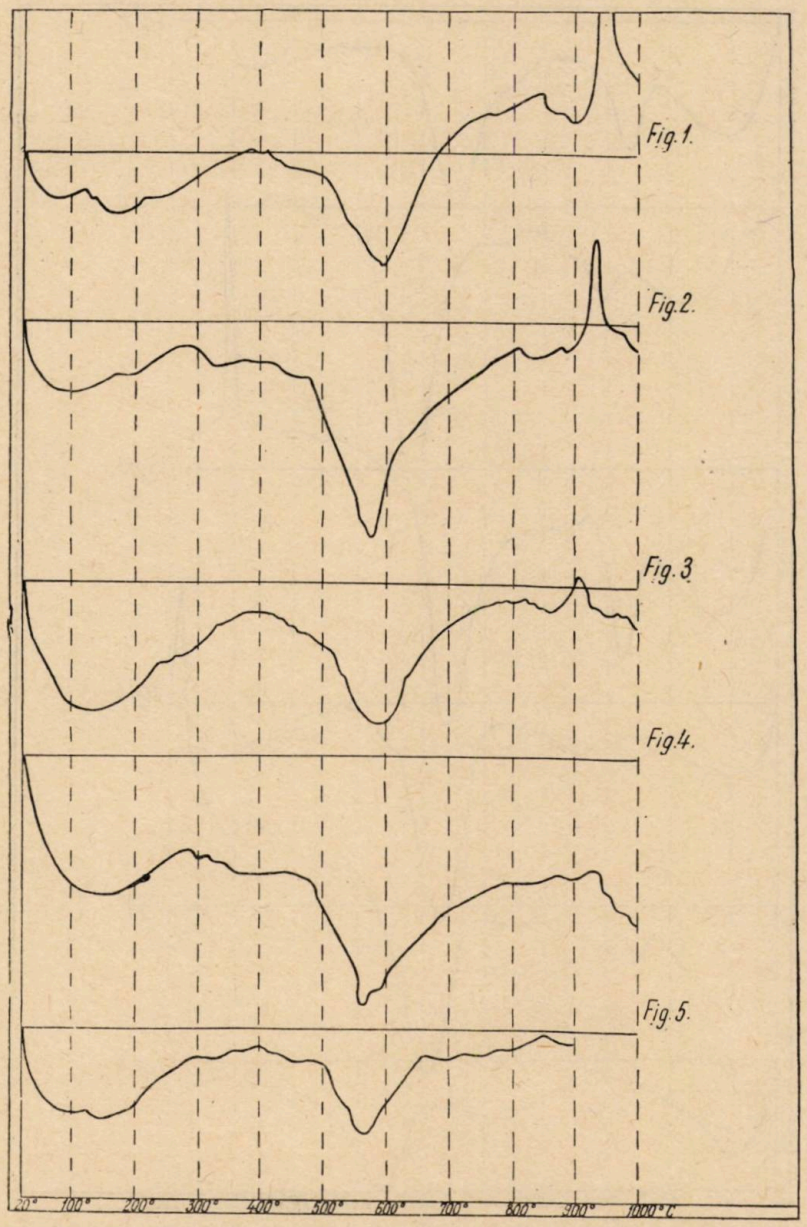


Fig. 1. — Argilă de Caciţa, strat inferior. Fig. 2. — Argilă de Caciţa, strat inferior, Fig. 3. — Argilă de Caciţa, strat gris. Fig. 4. — Argilă de Caciţa, strat superior alb. Fig. 5. — Argilă de Caciţa, strat inferior alb.

În cazul mineralelor mai mult sau mai puțin pure se pot trage, așa cum s-a putut vedea în cele expuse, concluzii de ordin structural și al dinamicii transformărilor în timpul încălzirii.

Aceste concluzii constituie un pas înainte pe drumul cunoașterii materiei solide și pot duce în unele cazuri la lămurirea posibilităților de utilizare practică a unor minerale și roci. Vom avea credem prilejul, să arătăm, că în domeniul studiului minereurilor și materialelor metalice analiza termodiferențială poate aduce un aport cel puțin tot atît de substanțial ca în acel al nemetaliferelor.

Laboratorul de zăcăminte miniere și materiale auxiliare al Institutului politehnic, București

Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R.

К ТЕРМИЧЕСКОМУ ИЗУЧЕНИЮ МИНЕРАЛОВ ГОРНЫХ ПОРОД

III. ТЕРМОДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ И ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Основываясь на термодифференциальных анализах, авторы представляют в своей работе результаты изучения мусковита, биотита, лепидокрокита, антигорита, хризотила, а также некоторых пирофилитных пород, каолинов и огнеупорных глин.

Эта работа является продолжением предшествующих работ [1] и [2].

Изучение мусковита и биотита приводит к заключению, что их структура соответствует ретикулярной структуре, установленной с помощью облучения рентгеновскими лучами. Из этого же исследования можно заключить, что мусковит и биотит при измельчении и особенно при выветривании абсорбируют весьма трудно удаляемую межслойную воду. В случае биотита эта вода может связываться по краям кристаллических фрагментов таким же образом, как и вода из монтмориллонитов; следовательно, вполне оправдывается мнение, что гидробиотит является переходной формой к монтмориллониту.

Межслойная гидратация зависит от величины и степени выветривания кристаллических фрагментов что не оправдывает создание на этой основе минералогических разновидностей α и β, ни в случае слюд, ни в случае каких-либо других минералов со слоистой структурой. Все минералы со слоистой структурой абсорбируют межслойную воду, но в меньшем количестве, чем слюды.

Авторы обнаружили присутствие лепидокрокита в месторождении Окна-де-Фиер, в железных рудах ФНРЮ и в бедных железных рудах в районе Вашкэу — Моняса. Что касается антигорита, то авторы приходят к заключению, что экзотермический эффект, соответствующий образованию форстерита, проявляется более или менее ярко в зависимости от освобождения большего или меньшего количества гидрата магния путем выветривания по краям кристаллических фрагментов.

Очень незначительные добавки MgO или $Mg(OH)_2$ в серпентине, в котором наблюдается слабый экзотермический эффект, приводят к повышению этого эффекта.

Это доказывает, что можно говорить не о разновидностях α и μ антигорита, а лишь о смеси его с $Mg(OH)_2$. Антигорит легко присоединяет к себе межслойную воду, так что в общем антигорит соответствует формуле: $Mg_6 Si_4 O_{10} (OH)_8 + n H_2O$

Хризотил дает термодифференциальную диаграмму, которая полностью соответствует его ретикулярному строению; конституционная вода удаляется из него в четыре этапа в зависимости от того, как она связана в решетке.

Сначала удаляется вода, связанная в виде молекул, затем последовательно удаляется вода, выделяющаяся из гидроокислов в положении α, μ и γ (рис. A).

Изучаемый полевой шпат является микроклином. Предполагается, что микроклин превращается сначала в ортоклаз при температуре от 250 до 330°, а затем, при 800° — в санидин. Зерна санидина изучаемого порошка начинают спекаться при температурах выше 990°.

Затем авторы показывают результаты термодифференциальных анализов некоторых пород, содержащих пирофилит, а также некоторых каолинов и огнеупорных глин.

Отмечается значение, которое эти содержащие пирофилит породы могут представлять для электротехнической керамики и для огнеупорных изделий с точными размерами.

Авторы считают ошибочным мнение, согласно которому глиноземные минералы маскируют экзотермический эффект образования муллита из каолинита и показывают, что, наоборот, этот эффект проявляется еще сильнее при достижении количества глинозема, необходимого для образования муллита с избытком кремнезема из каолинита.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. A. — Схема кристаллической решетки мусковита.
Рис. B. — Структура кризотилла по В. Л. Браггу и Б. Е. Варрену. Проекция в направлении (001).

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE THERMIQUE DES MINÉRAUX DES ROCHES

III. ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DES TRANSFORMATIONS DE QUELQUES MINÉRAUX ET DE CERTAINES ROCHES ARGILEUSES

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent une étude basée sur des analyses thermiques différentielles des muscovite, biotite, lépidocrocite, antigorite, chrysotile de même que de certaines roches pyrophyllitiques, kaolins et argiles réfractaires.

Le présent travail est la continuation des travaux précédents [1] et [2].

Il résulte de l'examination de la muscovite et de la biotite la concordance avec la structure réticulaire établie par l'analyse aux rayons X. De plus, il résulte encore que, par broyage et surtout par altération, la muscovite et la biotite absorbent de l'eau interfoliaire, qui s'élimine plus difficilement que l'eau hygroscopique usuelle. Cette eau peut être fixée, dans le cas de la biotite, en marge des fragments cristallins, de la même façon que celle des montmorillonites, de sorte que l'opinion suivant laquelle l'hydrobiotite représente une forme de transition vers la montmorillonite est justifiée.

L'hydratation interfoliaire dépend de la taille et du degré d'altération des fragments cristallins, ce qui — pour ces raisons —'ne saurait justifier la création de variétés minéralogiques α et β, ni pour les micas ni pour les autres minéraux à structure feuilletée. Tous les minéraux à structure feuilletée absorbent de l'eau interfoliaire, mais moins que les micas.

Les auteurs constatent la présence de la lépidocrocite à Ocna de Fier, dans les minerais de fer de la R.F.P. de Yougoslavie, ainsi que dans les minerais pauvres en fer de la région Vaşcău-Moneasa. Pour l'antigorite, on arrive à la conclusion que l'effet exothermique, correspondant à la formation de la forstérite, est plus ou moins accentué, suivant la mise en liberté, par altération en bordure des fragments cristallins, de plus ou moins d'hydrate de magnésium.

L'addition de quantités réduites de MgO ou de $Mg(OH)_2$ à une serpentine, pour laquelle on constate un faible effet exothermique, a entraîné l'amplification de cet effet.

Ce qui prouve qu'il ne peut s'agir de variétés α et β d'antigorite mais, simplement, d'un mélange d'antigorite et de $Mg(OH)_2$. L'antigorite absorbe facilement l'eau interfoliaire, de sorte qu'elle correspond en général à la formule : $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8 + nH_2O$.

Le chrysotile donne un diagramme thermique différentiel correspondant en tout à sa structure réticulaire, l'eau de constitution étant éliminée en quatre étapes, en fonction de la façon dont elle est fixée dans le réseau.

L'eau liée dans les molécules est éliminée tout d'abord, puis, successivement, celle produite par les oxhydryles en positions α, β et γ (fig. B).

Le feldspath étudié est un microcline et l'on en déduit qu'il se transforme probablement d'abord en orthose, entre 250° et 330°C, puis en sanidine, à 800°C. Les grains de la poudre étudiée de sanidine commencent à fritter au-dessus de 990°C.

Les auteurs exposent ensuite les résultats des analyses thermiques différentielles de certaines roches à pyrophyllite, ainsi que celles de quelques kaolins et argiles réfractaires.

Ils soulignent l'intérêt que les roches à pyrophyllite peuvent offrir pour la céramique électrotechnique et pour les produits réfractaires aux dimensions exactes.

On montre que l'opinion suivant laquelle la présence des minéraux alumineux masqueraient l'effet exothermique de formation de la mullite, à partir de la kaolinite, n'est pas exacte, mais que, au contraire, cet effet est accentué par l'existence de l'alumine nécessaire à la formation de mullite, avec l'excès de silice de la kaolinite.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. A. — Schéma du réseau cristallin de la muscovite.

Fig. B. — Structure du chrysotile — d'après W. L. Bragg et B. E. Warren — projetée sur la direction (001).

BIBLIOGRAFIE

1. O. Bolgiu, A. Dumitrescu, *Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. I. Analiza termodiferenţială a transformărilor caolinului şi cuarţului în timpul încălzirii.* Studii şi cercetări de metalurgie, **II**, *1—2*, 155 (1957).
2. O. Bolgiu, A. Dumitrescu, *Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. II. Analiza termodiferenţială a transformărilor talcului, pirofilitului şi montmorillonitelor.* Studii şi cercetări de metalurgie, **II**, *4*, 523 (1957).
3. W. Eitel, *The physical chemistry of the silicates.* The University of Chicago Press, Chicago, Illinois (1954).
4. A. G. Betehtin, *Curs de mineralogie.* Ed. tehnică, Bucureşti (1953).
5. Ch. Kiefer, *Stabilité et classification des minéraux phylliteux.* Revue des matériaux de construction et de travaux publics Paris, (édition C), *428*, 141 (1951).
6. А. Е. Роде, Соединения переменного состава в системах PbO—PbO_2, MnO—MnO_2 и Fe_2O_3 — H_2O. Известия сектора физико-химического анализа, **XVI**, *3* (1941)
7. A. B. Searle, *Refractory materials : their manufacture and uses.* Charles Griffin et Company London (1924).
8. F. H. Norton, *Critical study of the differential thermal method for the identification of the clay minerals.* Journal of the American ceramic Society, *22*, 54 (1939).

UNELE DATE NOI PRIVIND INTENSIFICAREA PROCESULUI DE LAMINARE

DE

R. FISCHGOLD

Una din problemele practice fundamentale ale laminării este creșterea productivității agregatelor prin intensificarea regimului de reducere. Aceasta se poate realiza printre altele și prin mărirea unghiurilor de prindere și deci micșorarea numărului de treceri.

În literatura de specialitate din ultimii ani, problema laminării cu valori sporite ale unghiului de prindere este atacată din ce în ce mai insistent. În cele ce urmează în prezenta notă vom căuta să redăm pe scurt unele rezultate obținute în condiții foarte variate de cîțiva cercetători, care au lucrat independent unul de altul, cu metodici destul de diferite.

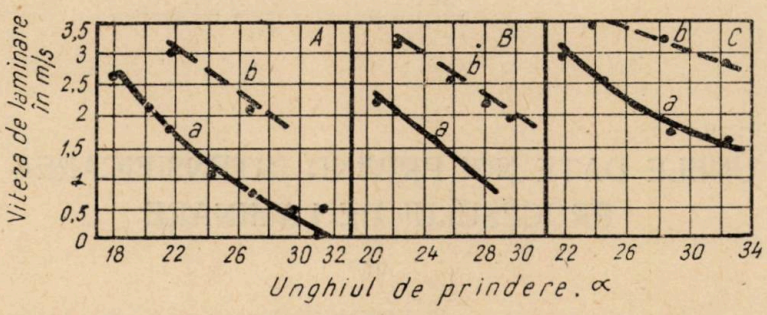
Generalizarea teoretică a acestor rezultate duce la o serie de date noi care lămuresc unele aspecte încă neclare privind felul cum se face trecerea de la stadiul inițial de prindere la procesul staționar propriu-zis de laminare. În toate lucrările mai jos amintite se studiază variația raportului $\frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ în funcție de diferiți factori (α_I — unghiul de prindere în stadiul inițial; α_{II} — unghiul de prindere în procesul staționar).

Astfel, o serie de experiențe*) efectuate în condițiile blumingului 1 150 de la uzina din Novo-Taghil au demonstrat în modul cel mai convingător că este posibil a se obține o creștere a productivității medii în decursul laminării cu 20 ... 35%, mărindu-se valorile lui α_{II} în comparație cu cele obișnuit adoptate pentru α_I ceea ce a permis sporirea valorii lui Δh pe o trecere pînă la 110 ... 115 mm. Se vede din figură că atît în cazul laminării pe cilindri netezi, cît și în cazul laminării în calibre cu lingouri de diferite lățimi, valorile unghiurilor α_I și α_{II} descresc odată

*) S. V. Makaev, Stali, *12*, 1089–1094, 1956.

cu creșterea vitezei; valoarea raportului $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ oscilează între 1,25 și 1,35 (pentru $t = 1\,150 \ldots 1\,200°C$).

Un al doilea articol*) descrie laminarea unor eșantioane de oțel moale în forma de pană la temperaturi de 1 150 ... 1 230°C pentru



Variația unghiului de prindere limită (a) și a unghiului de contact în procesul staționar de laminare (b) în funcție de viteza de laminare. A. Laminarea pe cilindrii netezi; B. Laminarea pe cilindrii netezi în calibre cu lățimea de 440 mm; C. Laminarea pe cilindrii netezi, în calibre cu lățimea de 330 mm (după S. V. Makaev).

care s-au obținut valori oarecum mai ridicate a lui K (și anume $K = \frac{\alpha_{II\,med}}{\alpha_{I\,med}} = \frac{38}{24} = 1{,}58$).

Experiențele au fost efectuate cu ajutorul înregistrării continue oscilografice a presiunilor specifice, fapt care a impus o delimitare diferită a duratei procesului staționar față de momentul prinderii, în raport cu alte experiențe anterioare (ceea ce ar putea explica și valoarea oarecum exagerat de mare a lui K).

La plumb, valorile obținute pentru K sînt în mod constant inferioare lui 2.

În interesantul studiu a lui I. L. Perlin și A. D. Niculin**) s-a constatat că laminarea în condițiile intensificării procesului (adică atunci cînd unghiul de frecare $\beta < \alpha$) este pe deplin realizabilă și nu afectează cu nimic indicii calitativi de bază ai materialului prelucrat.

Din examinarea datelor mai importante furnizate de lucrările de mai sus (tabela 1) se observă că pentru o categorie foarte largă de metale, atît feroase cît și neferoase, problema introducerii unghiurilor mari de prindere în laminare este pe deplin posibilă sub raportul asigurării respectivelor condiții experimentale sau de uzină (fapt demonstrat prin experiențele lui Makaev). Unele valori numerice reduse ale lui K

*) A. P. Cekmariov, S. N. Filipov, A. A. Dinic, V. P. Greciko, Sbornik Prokatnoie Proizvodstvo, Trudî Instituta ceornoi metallurghii, XI, 3—17 (1957).
**) I. L. Perlin, A. D. Nikulin, Ţvetnîe metalî, *12*, 64—69 (1956).

obținute de unii autori (ca de exemplu, P r e s n i a k o v în cazul laminării nichelului) nu pot fi convingătoare, ele reflectînd mai degrabă unele condiții anormale în care s-au desfășurat respectivele experiențe.

Tot din examinarea datelor experimentale cuprinse în aceste lucrări se evidențiază posibilități considerabile de sporire a productivității medii în decursul laminării.

Într-un articol anterior*), autorul acestor rînduri a subliniat importanța deosebită pe care o are analiza teoretică a procesului de prindere a barei de către cilindrii în vederea folosirii mai complete a capacității de lucru a agregatelor. S-a arătat că expresia $K = \frac{\alpha_{II}}{\alpha_I}$ este un indice tehnic deosebit de important în procesul de laminare, el putînd fi interpretat și în sensul aprecierii intensității laminării.

Studiul teoretic complet al laminării intensive, nu se poate efectua fără luarea în considerare și a unor factori limitativi, cum ar fi de exemplu plasticitatea metalului prelucrat, caracteristicile mecanice și energetice ale utilajului respectiv, temperatura de lucru, distribuția presiunilor elementare de-alungul arcului de contact etc.

Tabela 1

Metalul laminat	Temperatura de laminare °C	α_I	α_{II}	K	Autorul
Alamă L62	810	20	31...36	1,6 ...1,8	Perlin și Nikulin
Plumb	—	10...11	17...19	1,82...1,88	Cekmariov
Oțel carbon	1200	18...10	26...28	1,25...1,35	Makaev
Idem	1150	24	38	1,58	Cekmariov

Lucrarea lui I. L. P e r l i n și A. D. N i k u l i n are meritul de a sublinia importanța deosebită pe care o are variația lui K în funcție de schimbările suferite de alura epurei distribuției presiunilor elementare, atunci cînd se laminează cu unghiuri de prindere mari. Este foarte probabil că deplasarea suplimentară a rezultantei spre planul de ieșire în decursul laminării intensive, se va putea studia mai bine tocmai prin precizarea distribuției presiunilor specifice elementare în cazul unui astfel de regim de laminare. Cunoscîndu-se valoarea acestei deplasări a rezultantei

*) R. F i s c h g o l d, Studii și cercetări de metalurgie, **I**, *1*, 119—147 (1956).

putem aproxima și variația suferită de forțele de frecare în decursul trecerii de la stadiul de prindere la procesul staționar de laminare.

În acest fel se vor putea aduce și unele precizări în legătură cu natura forțelor de frecare în laminare.

Studiul parametrilor care condiționează laminarea intensivă, prezintă în acest fel nu numai o importanță practică, ci și una teoretică, permițînd a se lămuri unele chestiuni de bază ale teoriei moderne a laminării în general.

TEHNICA NOUĂ ÎN PREPARAREA MINEREURILOR ÎN LUMINA CONSFĂTUIRII ORGANIZATĂ DE ACADEMIA R. P. R. LA BAIA MARE (13— 15 decembrie 1957)

DE

GH. VANCI

Nevoile crescînde de metale și combustibili, care condiționează dezvoltarea industrială a oricărei țări, au condus la intensificarea deosebită a industriei miniere și, în același timp, la importante progrese în domeniul preparării mecanice a substanțelor minerale utile. Importanța crescîndă a tehnicii preparării — pusă în evidență de o serie de congrese internaționale ținute în ultimii cinci ani și de extinderea rapidă a operațiilor de preparare la o serie de substanțe minerale nevalorificate în trecut, sau utilizate ca atare fără o prealabilă preparare mecanică — este datorită în mare parte conținutului mai redus de substanțe utile sau unei asociații mai complexe a componenților minerali din minereurile exploatate. Acest fenomen, caracteristic și valabil pentru marea majoritate a țărilor industriale, este valabil și pentru țara noastră, care în decurs de zece ani și-a mărit considerabil producția de minereuri și care, în următorii ani, va trebui să pună în valoare noi și importante zăcăminte de minereuri și minerale nemetalifere. Dintre acestea o mare parte au caracteristici mineralogice net deosebite de cele ale minereurilor exploatate în prezent, care vor reclama studii și cercetări laborioase, dintre care multe legate de aplicarea unor metode și utilaje noi, nefolosite încă în țara noastră sau numai recent introduse în țările străine.

Ținînd seama de această situație și de rolul important ce revine tehnicii preparării în valorificarea rațională și economică a resurselor minerale ale subsolului țării noastre, Academia R.P.R. a luat inițiativa organizării unei consfătuiri pe țară, axată pe realizările tehnicii noi în domeniul preparării minereurilor, care a avut loc la Baia Mare în zilele de 13—14 — 15 decembrie 1957. Organizată în colaborare cu ASIT și Ministerul Minelor, această consfătuire — spre deosebire de alte consfătuiri organizate în trecut — s-a caracterizat printr-o tematică foarte

bogată, care a căutat să cuprindă cît mai multe din aspectele tehnicii noi în domeniul preparării și cît mai multe din problemele importante ce se pun în prezent și se vor pune în special în viitorul apropiat, în domeniul industriei extractive, miniere și metalurgice din R.P.R.

După cuvîntul de deschidere al ing. P. Vlad, directorul Trustului minier Baia Mare și salutul adus participanților la consfătuire din partea Ministerului Minelor (director general ing. Mîndreanu), a Academiei R.P.R. (prof. I. Huber Panu, membru corespondent al Academiei R.P.R.) și a Consiliului Central ASIT (prof. Gh. Vanci), s-a trecut la citirea celor 12 referate al căror conținut îl redăm în rezumat.

În referatul cu titlul *Cercetările tehnico-științifice în prepararea minereurilor și dezvoltarea lor în R.P.R.*, prof. I. Huber Panu face o prezentare a activității științifice desfășurată în țară în ultimii ani în domeniul preparării minereurilor. După ce în prealabil face o comparație între cercetările fundamentale și cercetările aplicate, prof. I. Huber Panu subliniază importanța deosebită a cercetărilor fundamentale în progresul tehnic și necesitatea de a folosi, în această direcție, metode noi de cercetare. Într-o serie de exemple este reliefată importanța folosirii izotopilor radioactivi în studiul flotației, a proceselor de concentrare gravimetrică și de sfărîmare etc., precum și importanța aplicării legilor statisticii matematice în studiul problemelor de preparare.

Referindu-se la țara noastră, în care accentul s-a pus mai mult pe cercetările aplicate, se expune în continuare cîteva dintre cercetările cu caracter fundamental efectuate în ultimii ani de prof. I. Huber Panu și colaboratorii săi. Una din cele mai importante dintre aceste lucrări privește cinetica flotației, domeniu care a preocupat în mod deosebit, în ultimul timp, pe cercetătorii și oamenii de știință din U.R.S.S. și din țările occidentale.

Printr-o aprofundată analiză teoretică a expresiei stabilită de Belaglozov și ținînd seama de toți factorii care intervin în procesul flotației, prof. I. Huber Panu, stabilește expresii noi pentru indicii tehnici curenți folosiți în operațiile de preparare (m, v, η).

Aceste expresii, în care intervin o serie de coeficienți care pot fi determinați ușor în laborator, permit studierea influenței diferiților factori asupra flotației (compoziția granulometrică a materialului tratat, gradul de dezasociere al materialului, diluția turburelii, aerația turburelii etc.) și rezolvarea unei serii de probleme privind funcționarea mașinilor de flotație (numărul necesar de celule etc.).

Cercetările experimentale, efectuate de ing. B. Georgescu, au verificat expresiile stabilite pe cale teoretică de prof. Huber Panu, ale căror curbe reprezentative s-au suprapus peste cele experimentale.

O altă contribuție românească la studiul teoretic al flotației este lucrarea de disertație a ing. L. Dobrescu, în care sînt studiate pe baze termodinamice principalele fenomene care intervin în procesul flotației (influența reactivilor asupra udării mineralelor, mecanismul de formare a complexului mineral-aer etc.).

Aplicînd principiile termodinamicii fenomenelor superficiale, autorul stabilește o metodă nouă pentru determinarea udabilității și flota-

bilității mineralelor cu ajutorul căldurii de udare. Determinările căldurii de udare, efectuate cu diferite minerale curate, au indicat o concordanță perfectă între flotabilitatea naturală a acestor minerale și căldurile lor de udare. De asemenea, rezultatele obținute de autor prin aceeași metodă în stabilirea acțiunii diferiților reactivi asupra flotabilității unor minerale s-au suprapus în mare măsură peste cele obținute de alți cercetători prin alte metode.

Un alt studiu, întocmit de prof. I. Huber Panu în colaborare cu ing. Emil Popa, aduce o valoroasă contribuție în stabilirea unei metode de calcul a capacității mașinilor de măcinare și a dimensionării lor. Plecînd de la valabilitatea legii lui Rittinger privitoare la energia necesară sfărîmării, autorii stabilesc o formulă pentru calculul capacității unei mori cu bile sau cu bare, în funcție de parametrii constructivi ai unei mori cunoscute, care prelucrează un minereu deosebit de cel supus măcinării în moara a cărei capacitate se calculează. Această formulă implică determinarea valorilor Δs_1 și Δs_2 (creșterea suprafeței specifice după măcinare) și $\frac{k_1}{k_2}$ (indicele relativ de măcinare), pentru care autorii stabilesc o metodă experimentală simplă, bazată pe analize de cernere.

În afară de cercetările și studiile mai sus-amintite, au fost întreprinse în cadrul ICEMIN-ului o serie de cercetări cu caracter fundamental în legătură cu introducerea reactivilor noi de flotație, prăjirea magnetizantă în pat fluidizat și peletizarea minereurilor de fier etc. Toate aceste probleme, care reprezintă numeroase și importante aspecte fizico-chimice vor reclama studii laborioase, o utilare corespunzătoare a laboratoarelor de cercetare, o bună pregătire teoretică a cercetătorilor și o strînsă colaborare între diferitele institute și laboratoare de cercetări.

Ing. P. Vlad, candidat în științe tehnice și directorul Trustului minier Baia Mare, a expus referatul cu titlul *Unele aspecte privind tehnica nouă în domeniul preparării minereurilor din U.R.S.S.*, iar ing. V. Vasilov, șeful secției de cercetări a Trustului Baia Mare, referatul cu titlul *Unele aspecte privind tehnica nouă în domeniul preparării minereurilor în R.D.G.*, referate, care au prezentat o sinteză a stadiului în care se găsesc problemele de preparare în țările din lagărul socialist.

În referatul său, ing. P. Vlad, după ce scoate în evidență aportul important al științei și tehnicii sovietice în dezvoltarea metodelor și aparatelor noi de preparare, expune pe larg două dintre cele mai interesante și importante metode experimentale și aplicate recent pe scară industrială în U.R.S.S. : 1) flotarea colectivă a minereurilor complexe urmată de desorbția colectorului și flotarea diferențială a mineralelor din concentratul colectiv și 2) prepararea minereurilor oxidate de cupru.

Metoda flotării colective a minereurilor complexe urmată de flotarea diferențială a concentratului colectiv, aplicată în trecut în cazuri izolate, a cîștigat în importanță în ultimul timp datorită economiilor ce rezultă în operațiile de măcinare și flotare, care face posibilă prelucrarea economică și a minereurilor complexe mai sărace. Dificultățile ce intervin în aplicarea acestui procedeu sînt determinate de faptul că în concetratul

colectiv sînt acumulate cantități apreciabile de colectori care îngreunează flotația diferențială a concentratului colectiv.

Institutul Mehanobr din Leningrad a pus recent la punct o metodă de desorbție a colectorilor cu ajutorul sulfurii de sodiu, care elimină dezavantajele procedeelor folosite în alte țări realizînd extracții și indici economici mult superiori celor realizați prin procedeele clasice de flotație diferențială. Astfel, la uzina Combinatului Leninogorsk din Altai, una dintre cele mai mari instalații de preparare a minereurilor complexe din U.R.S.S. s-au obținut, în urma aplicării acestei metode, următorii indici (raportați la cei obținuți înainte de introducerea metodei):

— îmbunătățirea calității concentratului de plumb cu 17—20% și a celui de zinc cu 12—14%;

— creșterea extracției de metale (Pb și Zn) cu 7,5—8,5%;

— reducerea cu 65—90% a consumului de reactivi și cu aproximativ 30% a cheltuielilor generale de preparare;

— creșterea capacității de preparare a instalației.

În ceea ce privește prepararea minereurilor oxidate de cupru, frecvent întîlnite în unele zăcăminte din U.R.S.S. etc., autorul face o analiză critică a diferitelor procedee folosite pentru valorificarea acestei categorii de minereuri, din care rezultă avantajele metodei combinate elaborată de prof. Mostovici din U.R.S.S. Acest procedeu constă în măcinarea minereului și leșierea lui cu acid sulfuric, urmată de cementarea cuprului cu pilitură de fier și flotarea cuprului metalic și a sulfurilor nedesfăcute într-un concentrat foarte bogat de cupru, care conduce la rezultate superioare față de cele realizate numai prin flotație sau numai pe cale metalurgică. Astfel, la uzina Balhask, unde se prelucrează pe această cale minereurile din zăcămintele de la Djeskkezgan, s-a realizat o extracție de 84% Cu față de 20% Cu, extracție realizată prin flotație. Concentratele obținute prin această metodă conțin între 20—60% Cu, în funcție de mineralizarea minereului și a conținutului lui de cupru sub formă de oxizi și de sulfuri.

În referatul său, ing. V. Vasilov, a prezentat schemele tehnologice ale instalațiilor de preparare vizitate cu ocazia unei călătorii de studii efectuate în anul 1957 în R.D.G., o serie de considerații critice asupra funcționării acestor instalații și unele propuneri concrete privind introducerea în instalațiile noastre a unor aparate și metode folosite în R.D.G. (spirale Humphrey, mori cu impact, separare în medii dense etc.).

Ing. Bujor Georgescu de la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. expune referatul despre *Hidrociclonul și aplicațiile sale în tehnica preparării minereurilor*. După prezentarea bazelor teoretice ale funcționării hidrociclonului — în care sînt redate și comentate expresiile stabilite de diferiți cercetători (Krijgsman, Trawinski, Jelssall, Moder, Povarov, Tarjan, Malahovski ș.a.) — autorul referatului face o succintă descriere a utilizărilor multiple ale hidrocicloanelor, ca aparate de clasare, deșlamare, îngroșare, limpezire și concentrare, scoțînd în evidență limitele între care aceste aparate pot fi utilizate în prepararea minereurilor și adaptările constructive corespunzătoare diferitelor funcții cărora le sînt destinate.

În final, referatul se ocupă de posibilitățile de folosire a hidrocicloanelor în instalațiile de preparare a minereurilor din țara noastră, menționînd o serie de încercări efectuate la noi, unele soldate cu introducerea folosirii pe scară industrială a hidrociclonului dar limitate în general numai la îngroșarea și clasarea materialului (îngroșarea șlamului de la Lupeni, recuperarea baritei din noroiul de foraj, îngroșarea turburelii înainte de flotare în cazul uzinei Gura Barza etc.).

Ing. D. Gligor și Ing. D. Dima, de la ICEMIN, au prezentat referatul privind *Aplicarea metodei de flotație colectivă, urmată de separarea diferențială la minereurile complexe din R.P.R.* în care sînt expuse rezultatele de laborator obținute de un colectiv de la Trustul minier Baia Mare cu o serie de minereuri din reg. Baia Mare (Baia Sprie, Herja, Capnic) și de ICEMIN cu minereurile de la Țibleș, Muncelul Mic și Ruș-chița.

Din studiul efectuat cu minereurile din reg. Baia Mare a rezultat, în concluzie, că flotarea selectivă a concentratului de plumb, urmată de flotarea colectivă a blendei și piritei (și separarea ulterioară a acestora), a dat rezultate superioare flotării colective a tuturor sulfurilor, urmată de desorbția colectorilor și flotarea selectivă.

În ceea ce privește studiile efectuate de ICEMIN, ele au arătat că folosirea sulfurii de sodiu ca desorbant nu a dat rezultatele așteptate, în unele cazuri aceasta acționînd ca depresant asupra galenei. În schimb, s-au obținut rezultate bune în unele cazuri, folosind ca desorbant cărbunele activ, în cele mai multe cazuri rezultatele find satisfăcătoare chiar fără folosirea de desorbanți, dacă concentratul colectiv a suferit o prealabilă măcinare de curățire.

Astfel, în timp ce prin flotația diferențială directă se obțin concetrate de plumb cu 71% Pb și 5,16% Zn (reprezentînd o extracție de 90,5% Pb) și concentrate de zinc cu 46,3% Zn și 3,15% Pb (reprezentînd o extracție de 83,2% Zn) prin desorbție cu cărbune activ se obțin concentrate de plumb cu 77,5% Pb și 3,34% Zn (reprezentînd o extracție de 89,5% Pb) și concentrate de zinc cu 48,5% Zn și 2,02% Pb (reprezentînd o extracție de 83,6% Zn), iar prin prealabila măcinare a concentratului colectiv (fără desorbție) se obțin concentrate de plumb cu 75,87% Pb și 2,52% Zn (respectiv o extracție de 88% Pb) și concentrate de zinc cu 48,2% Zn și 3,4% Pb (respectiv o extracție de 84,3% Zn). De menționat, că în cele două din urmă cazuri extracțiile de plumb și zinc vor fi mai mari decît cele indicate, întrucît în afara concentratelor de plumb și zinc s-a obținut și un produs intermediar din care poate fi extrasă o parte din plumbul și zincul conținut.

Rezultatele obținute pînă în prezent în țară sînt insuficiente pentru a contura cu precizie posibilitățile practice de aplicare a acestui procedeu, din care cauză este necesară continuarea și aprofundarea cercetărilor începute.

În referatul cu titlul *Metode noi de preparare experimentate la ICEMIN și rezultatele obținute prin aplicarea acestor metode la minereurile din R.P.R.*, ing. T. Popa, directorul ICEMIN-ului, face o trecere

în revistă a activității multilaterale a institutului departamental de cercetări începînd în special cu anul 1956, cînd acest institut a fost adaptat noului profil al Ministerului Minelor. Datorită acestei reprofilări, activitatea institutului ICEMIN s-a putut dirija spre sectoarele cele mai nevralgice ale industriei noastre miniere concentrînduse în special asupra problemelor de preparare a minereurilor. Ca urmare a acestei linii, au luat ființă o serie de laboratoare noi, inexistente înainte de 1956 (Laboratorul de prepararea mineralelor rare, Laboratorul de procedee termice, Laboratorul pentru studiul reactivilor, Laboratorul pentru determinări fizice și automatizare) s-au mărit sensibil dotația laboratoarelor cu utilaje noi din import sau confecționate în țară și s-a construit o instalație pilot complexă, care permite executarea de încercări continue cu 1—10 t/zi, după o varietate foarte mare de fluxuri tehnologice și experimentarea de procedee noi în valorificarea minereurilor din țara noastră.

Dintre realizările cele mai importante ale institutului — în afară de rezolvarea problemelor curente privind prepararea diferitelor minereuri — sînt de menționat următoarele :

a. *Fabricarea și experimentarea unor reactivi noi de flotație* : xantați superiori (propilic, butilic, amilic etc.), spumanți superiori din distilarea flotanolului și a terebentinei brute și reactivi speciali (parafină oxidată, petrol lampant oxidat, reactivi cationici, alcooli superiori, săpunul sulfatic etc.), dintre care unii au dat rezultate deosebite cum este cazul săpunului sulfatic folosit în flotația feldspatului și a oxizilor de mangan și penetrolul în cazul flotației baritei etc.

b. *Prăjirea magnetizantă în cuptoare rotative și în pat fluidizat* — metode încercate cu rezultate bune în cazul unei serii de minereuri de fier (oligistul de la Iulia, carbonații de la Teliuc, limonitul manganos de la Moneasa etc.) — și *peletizarea concentratelor* fine de fier (realizate în flux discontinuu și continuu cu concentrate de magnetită de la Ocna de Fier și măruntul de la Krivoi Rog).

c. *Concentrarea minereurilor în suspensii grele*, aplicată cu rezultate favorabile în cazul minereurílor de fier de la Teliuc și a minereurilor de mangan din Bucovina.

d. *Valorificarea aluviunilor sărace titanifere*, prin preconcentrarea în spirale Humphrey urmată de separarea electrostatică, prin care s-au obținut cu randamente mari (75—80%) concentrate cu 40% TiO_2 din aluviuni cu 0,3—0,4% TiO_2.

e. *Experimentarea de metode complexe* pentru valorificarea unor minereuri refractare preparării prin procedee clasice dintre care se menționează prăjirea diferențială conjugată cu flotație a piritelor de la Leșul Ursului care conțin 1,8% Pb, 0,7% Cu și 2,3% Zn.

f. *Flotația colectivă a minereurilor complexe, urmată de flotația diferențială a concentratelor colective* (expus detaliat în referatul ing. D. Gligor și ing. S. Dima.

g. *Folosirea hidrocicloanelor ca aparate de clasare, îngroșare și spălare*, experimentate cu rezultate satisfăcătoare cu o serie de minereuri (Muncelul Mic, Rușchița) și cu argilele caolinoase din regiunea Constanța și Aghireș.

Referatul ing. T. P o p a — completat cu o serie de proiecții privind unele aparate, laboratoare și secții ale instalației pilot — au pus în evidență realizările merituoase ale ICEMIN-ului, spiritul în care sînt conduse cercetările și nivelul cercetătorilor din acest institut.

O parte din aceste realizări sînt amplu expuse în referatul ing. I. I o n și ing. E. P o p a, de la ICEMIN, cu titlul *Stadiul actual al cercetărilor în domeniul preparării minereurilor feroase și nemetalifere din R.P.R.* După o prezentare a importanței crescînde pe care o are tehnica preparării în valorificarea minereurilor feroase și a mineralelor nemetalifere, autorii expun rezultatele obținute la ICEMIN și în alte instituții din țară în valorificarea acestor substanțe minerale în R.P.R. care — cu puține excepții — au jucat în trecut un rol secundar în economia noastră națională, din care cauză nu au fost decît parțial valorificate și în general fără a fi suferit o prealabilă preparare mecanică. Cercetările efectuate în ultimii ani au pus astfel în evidență posibilitățile și necesitatea preparării mecanice 1) a minereurilor de fier de la Teliuc — care prin separare în medii dense urmată de prăjire magnetizantă și separare magnetică, conduc la concentrate cu circa 50% Fe față de 20—22% Fe, conținutul în bloc al zăcămîntului, 2) a minereurilor magnetitoase sărace localizate în skarnul zăcămîntului de la Ocna de Fier (prin separare magnetică) sau a minereurilor mai bogate din zăcămîntul Simon Iuda, impregnate cu sulfuri de fier și cupru (prin flotația sulfurilor și concentrare magnetică), 3) a minereului hematitos de la Iulia (prin separare magnetică) și 4) a minereului argilos cu limonită, hidrohematită și oxizi de mangan de la Moneasa (prin spălare și flotație, respectiv prin prăjire magnetizantă și separare magnetică). Valoroase sînt de asemenea studiile de valorificare a unor zăcăminte sărace de fier de la Palazul Mare (constituit din cuarț amfibolic cu impregnație fină de magnetită) și a gabrourilor ferifere din Munții Drocii care, deși foarte sărace (10—12% Fe), conțin în cantități interesante de TiO_2 (4—4,5%) și V (0,06%).

Studiile efectuate cu minereurile de mangan din regiunea Vatra Dornei, au permis stabilirea fluxurilor tehnologice prin separare magnetică și metode gravitaționale urmate de prăjirea concentratelor pentru obținerea de concentrate bogate cu 40—42% Mn din minereurile cu carbonați de mangan (conținînd 20 — 25% Mn) și de valorificare economică prin flotație a șisturilor manganifere din această regiune, care conțin aproximativ 17% Mn dar care reprezintă rezerve apreciabile. Sînt de asemenea de remarcat rezultatele obținute prin prăjirea magnetizantă și separarea magnetică a concentratelor de carbonați de mangan, prin care se obțin produse conținînd 43 — 44% Mn și 7 — 9% Fe, valorificabile pentru producerea feromanganului.

Referatul prezintă în continuare rezultatele obținute în problema valorificării mineralelor nemetalifere — care reprezintă una din bogățiile mari ale țării noastre : sulful de la Pucioasa (concentrat prin flotație la 88—90% S), grafitul de la Baia de Fier (din care, prin ameliorarea fluxului tehnologic actual, se obțin concentrate cu 83—84% C), gipsul de la Corbșori Stănești și Mîneci Ungureni (al cărui conținut în SiO_2 poate fi redus de la 10—20% la 3—5% prin spălare și hidrociclonare), bentonita de la Valea

Chioarului (înnobilată prin metode combinate pneumatice și hidraulice), creta de la Basarabi (înnobilată pe cale pneumatică) și talcul de la Lelese Cerișor (înnobilat prin metode pneumatice și susceptibil de purificare prin flotație). Deosebit de importante sînt studiile privind prepararea baritei de la Somova (din care prin flotare cu alcool superior sulfonat și silicat de sodiu, se obțin concentrate bogate cu 93—94% SO_4Ba) a feldspatului de la Teregova-Armeniș purificat de Fe_2O_3 prin flotație cu săpun sulfatic (de la 0,4% la 0,15%), a bauxitei din regiunea Pădurea Craiului, adusă prin sfărîmare, spălare și hidrociclonare la 56—60% Al_2O_3 și circa 2% SiO_2 de la 53—57% Al_2O_3 și 5—7% SiO_2 etc. În concluzii, referatul scoate în evidență posibilitățile de valorificarea caolinului de la Aghireș și a celui din regiunea Constanța, prin metode hidrociclonare și a nisipurilor cuarțoase pentru sticlărie de la Văleni, prin hidrociclonare și flotoabraziune, prin care se pot obține produse superioare cu un conținut redus de fier ($< 0{,}15\%$).

Referatul cu titlul *Prepararea minereurilor de metale rare*, al ing. L. Dobrescu de la Comitetul geologic, a prezentat realizările într-un sector menit să joace un rol excepțional în dezvoltarea tehnicii și civilizației. Dezvoltarea rapidă a industriei nucleare a condus la intensificarea exploatării minereurilor de uraniu și de thoriu și totodată a celor de beriliu și de zirconiu, de hafniu, cadmiu și bor. Deosebit de aceste metale, un rol din ce în ce mai important îl au metalele rare folosite în industria electronică, germaniul, siliciul, seleniul, tantalul etc. și în industria metalurgică (titanul, wolframul etc.).

Conținutul redus de metale rare din materiile prime din care se extrag și necesitatea unei măcinări fine a acestora — impusă de procedeele hidrometalurgice de extragerea acestor metale—reclamă folosirea pe scară largă a metodelor și utilajelor de preparare mecanică. Dintre metodele de concentrare aplicate acestor materii prime, sînt de menționat alegerea manuală, sortarea electronică, concentrarea hidrogravitică, separarea magnetică și flotația. Astfel în cazul minereurilor de uraniu, se aplică în mod curent, deosebit de alegerea manuală și separarea electronică, zețajul și concentrarea pe mese (pentru pechblendă și uraninit), mediile dense (pentru colm), separarea prin clasare (cazul mineralelor friabile cum este carnotitul) și în special flotația, aplicată celor mai variate tipuri de minereuri. În cazul minereurilor de thoriu — reprezentate în special prin aluviuni monazitice — se folosesc metode de preconcentrare pe mese sau spirale Humphrey combinate cu metode electromagnetice pentru eliminarea mineralelor paramagnetice care se găsesc în cantități variate în nisipurile aluvionare. Mineralele de beriliu se concentrează prin alegere manuală și, în ultimul timp, prin procedee electronice (cu reacție indusă) și flotație, aceasta din urmă însă în fază de încercări de laborator. Minereurile de titan, asociate în general cu magnetit și apatit, se concentrează pe cale gravimetrică combinată — în funcție de natura celorlalte minerale—cu metode de concentrare magnetică și electrostatică sau flotație etc.

Existența pe teritoriul țării noastre a unor cantități apreciabile de metale rare, impune — paralel cu intensificarea lucrărilor de prospectare

și explorare a zăcămintelor sau rocelor conținînd asemenea metale — organizarea urgentă a lucrărilor de cercetare în domeniul preparării mecanice și pregătirea de cadre specializate în domeniul valorificării acestor importante bogății ale țării noastre.

Despre *Automatizarea operațiilor din instalațiile de prepararea minereurilor*, una din cele mai importante realizări în tehnica nouă a preparării mecanice, a vorbit tov. ing. I. Lăzărescu de la IPROMIN.

După ce arată rolul mecanizării și automatizării în dezvoltarea industrială și consecințele ei economice și sociale, care se reflectă și în Directivele congresului al II-lea al P.M.R., ing. I. Lăzărescu examinează în detaliu aspectele acestei probleme în sectorul preparării minereurilor, descriind diferite scheme și aparate frecvent utilizate în străinătate. Sînt descrise astfel aparatele pentru luarea automată a probelor din turbureli și minereu, detectorii pentru eliminarea corpurilor metalice din minereu, aparatele pentru cîntărirea automată a minereului, aparatele pentru controlul automat al pH-ului, aparatele pentru controlul minereului în silozuri și controlul — respectiv reglarea automată — a nivelului soluțiilor de reactivi din rezervoare, aparatele pentru controlul și reglarea densității turburelii, aparatele pentru controlul automat și reglarea temperaturii și aparatele pentru automatizarea agregatelor de sfărîmare și de măcinare. Autorul insistă în mod special asupra formei superioare de dirijare a procesului tehnologic, dirijarea automată, la care reglarea funcționării aparatelor se face fără participarea omului, al cărui rol se reduce la evidența și analiza citirilor diferitelor aparate indicatoare și de măsurare. Deși dirijarea automată nu se aplică în general decît la anumite stadii ale procesului tehnologic, ea trebuie să fie cît mai mult răspîndită, fiind măsura cea mai potrivită pentru creșterea productivității muncii și pentru îmbunătățirea indicilor calitativi ai procesului. Pentru aprecierea gradului de mecanizare și automatizare atins în unele instalații de preparare, autorul citează cazul a două uzine de flotație din străinătate (cu o capacitate de 1900 t/zi respectiv 1 200 t/zi), la care procesul tehnologic este dirijat de patru, respectiv de trei oameni pe schimb.

Referindu-se la situația din instalațiile de preparare din țara noastră, unde automatizarea și mecanizarea operațiilor principale de control este foarte puțin dezvoltată, referatul indică căile pe care trebuie orientată rezolvarea acestei probleme. Ținînd seama că, în marea lor majoritate, uzinele noastre de preparare sînt de capacitate mică și mijlocie, alcătuite din utilaje învechite și montate în clădiri puțin spațioase, nu este posibilă o aplicare riguroasă a măsurilor de automatizare și mecanizare, acestea trebuind limitate la controlul parțial al anumitor operații sau parametrii izolați. În instalațiile noi, și în special în cele ce se vor construi — care vor fi de capacități mai mari decît majoritatea celor actuale — este însă absolut necesar să se prevadă automatizarea completă a procesului tehnologic sau — în cazul instalațiilor mai mici — automatizarea numai a unor secții. În acest scop este necesar să se întreprindă în țara noastră o acțiune de intensificare a lucrărilor științifice în domeniul automatizării și să se treacă la proiectarea și construirea de prototipuri de aparate și instalații,

pe baza documentației tehnice din diferite țări și a experimentării aparaturii ce urmează a fi importată în acest scop.

Ing. C. Buciu și ing. V. Ganițchi, de la Trustul minier Baia Mare, prezintă referatul cu titlul *Îmbunătățirea rezultatelor la instalațiile de flotare din regiunea Baia Mare, prin raționalizarea fluxului tehnologic și a folosirii reactivilor*. Referatul conține o serie de date privind cîteva din realizările inginerilor și tehnicienilor de la instalațiile de flotație din regiunea Baia Mare, care pun în evidență rezervele latente ale instalațiilor noastre, susceptibile a da rezultate superioare printr-o mai atentă urmărire a procesului de preparare și prin luarea unor măsuri tehnico-organizatorice adecvate.

Astfel, prin aplicarea unor circuite mai scurte în fluxul flotației, s-a putut reduce sensibil diluția turburelii, care a avut ca efect mărirea capacității de prelucrare a celulelor de flotație și îmbunătățirea randamentelor (Baia Sprie). Tot la Baia Sprie s-au putut realiza extracții superioare de metal și concentrate mai bune, prin flotarea separată a minereurilor mai bogate în cupru, de cele obișnuite, și prin suprimarea flotării produselor intermediare.

Importante îmbunătățiri în procesul tehnologic de la unele uzine de preparare, s-au realizat prin reducerea unora dintre reactivii modificatori, care au condus la scăderea consumului general de reactivi și îmbunătățirea indicilor tehnologici. Astfel, la flotația Capnic, s-a ajuns, prin aceste măsuri, la o scădere a consumului de xantat cu aproximativ 60%, a celui de sulfat de cupru cu 60%, eliminîndu-se complet consumul de acid sulfuric de la flotarea piritei.

Ing. C. Pandelescu de la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. dezvoltă referatul cu titlul *Posibilități de aplicare a metodei cu suspensii grele la prepararea minereurilor din R.P.R.* În referat sînt expuse rezultatele obținute în laborator prin aplicarea acestei metode minereurilor complexe de la Capnic și Rușchița și minereurilor de fier și de mangan de la Teliuc și Bucovina. În cazul minereului de la Capnic, prelucrat actualmente integral prin flotație diferențială, rezultatele analizei densimetrice au indicat posibilitatea separării la densitatea 2,8 a unui steril, practic curat, dacă materialul supus separării este cuprins între 3 mm și 22 mm. Pe baza acestor rezultate, prin încercările efectuate cu o suspensie grea — realizată cu concentrat de galenă obținut la instalația de flotație de la Capnic, măcinat la 79% sub 40 microni — s-au obținut : un concentrat (64—67%) îmbogățit în Pb, Zn și Cu și un steril (33—36%), în care s-au pierdut aproximativ 3% din plumbul conținut de minereul brut și aproximativ 5% din zinc. Preconcentratul astfel obținut, supus flotației diferențiale a condus la obținerea unor concentrate și a unei extracții de metal sensibil egale cu cele obținute în cazul flotației diferențiale directe a întregului minereu. Ținînd seama de faptul că în primul caz s-au supus operației de flotație numai aproximativ două treimi din minereul brut, reiese că, la rezultate egale, metoda preconcentrării cu medii dense urmată de flotarea preconcentratului are marele avantaj de a fi mai ieftină și a necesita o dimensionare mai redusă a instalației propriu-zise de flotație.

Rezultatele asemănătoare cu cele obținute de ing. C. Pandelescu, au fost obținute anterior în cadrul Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., de un colectiv condus de prof. Gh. Vanci, care a studiat aceeași problemă în cazul minereului de la Rușchița. Rezultatele obținute prin preconcentrarea minereului cuprins între 3—17 mm într-o suspensie grea cu densitatea de 2,67 formată din galenă flotată provenită de la flotația Rușchița (măcinată la 75% sub 40 microni), a permis scoaterea din circuitul flotației a circa 37% din minereul brut, reducînd prin aceasta cheltuielile și consumurile specifice și obținînd în aselași timp rezultate sensibil egale cu cele obținute prin flotația întregului minereu brut. Astfel, consumul de energie și de piese de uzură la măcinare, a scăzut cu aproximativ 44%, iar cheltuielile de flotație cu aproximativ 20%, rezultînd în final o economie de ordinul a 10 lei pe tona de minereu brut, respectiv o economie anuală de ordinul a 1 000 000 lei.

Încercările efectuate de ICEMIN cu minereurile sărace de mangan din Bucovina (Vatra Dornei), conținînd 22—24% Mn (sub formă de oxizi), 14—15% Fe și 24—32% SiO_2, supus unei concentrări într-o suspensie grea cu greutatea specifică de 2,75 (realizată cu concentrat de galenă de la Rușchița), au condus la concentrate cu 34—35% Mn, 15—17% Fe și 13—15% SiO_2, reprezentînd o extracție în greutate de 50—60% și o extracție în metal de 76—78%. Rezultate asemănătoare s-au obținut și cu minereurile de haldă, care conțineau 13—15% Mn, din care s-au obținut concentrate cu 30—31% Mn. În cazul minereurilor cu carbonați de mangan, separarea prin această metodă a fost mai dificilă din cauza densității mai mari (3,15) a suspensiei grele, impusă de natura mineralogică a materialului.

În încercările efectuate cu minereul de fier de la Teliuc (clasa 3—40 mm) conținînd aproximativ 22% Fe și 16% SiO_2 s-a obținut, prin separarea la densitatea 2,92—3, un concentrat cu aproximativ 28—30% Fe și 10% SiO_2, reprezentînd o extracție în greutate de aproximativ 75% și o extracție în metal de aproximativ 90%.

Din rezultatele obținute rezultă că metoda separării în medii grele este susceptibilă a fi aplicată ca o metodă de preconcentrare în cazul minereurilor complexe și chiar ca o metodă de concentrare în cazul minereurilor de fier și de mangan. În toate cazurile studiate metoda s-a limitat la prepararea claselor mai mari de 3 mm, care pot fi tratate prin metode statice. Pentru obținerea de indici tehnico-economici mai concludenți, vor fi necesare încercări în fază pilot, care vor permite și studierea posibilităților de separare în medii dense și a clasei sub 3 mm, folosind în acest scop hidrocicloanele.

Seria de referate s-a încheiat cu referatul prof. Gh. Vanci de la Centrul de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., cu titlul *Considerații tehnico-economice privind valorificarea minereurilor prin preparare.* Examinînd diferitele aspecte tehnice ale problemelor de preparare, așa cum se pun ele azi în industria extractivă, autorul conchide că, în majoritatea lor, metodele și utilajele noi de preparare sînt rezultatul aprofundării științifice a unor fenomene și metode cunoscute în trecut, de unde se degajă importanța și necesitatea de a se examina cu toată atenția modul de

funcționare a instalațiilor existente, înainte de a se trece la adoptarea de metode sau utilaje noi. În cazul instalațiilor existente este deci necesar să se pună în primul rînd la punct tehnologia și utilajele folosite prin măsuri tehnico-organizatorice adecvate fiecărui caz în parte. O mare parte din aceste instalații sînt astfel susceptibile a fi îmbunătățite prin introducerea parțială a unor metode și utilaje noi, cum ar fi de mepluxe folosirea unor reactivi superiori, înlocuirea treptată a tipurilor de celule de flotație, dovedite necorespunzătoare, prin 1—2 tipuri verificate, intro ducerea hidrocicloanelor în anumite puncte ale circuitului de flotație și — în unele cazuri (Ruschița, Capnic etc.) — introducerea preconcentrării ca medii dense. În ceea ce privește instalațiile ce urmează a fi construite în viitor, ele trebuie să fie integral axate pe tehnica nouă, după o prealabilă și minuțioasă cercetare — în laborator și instalații pilot — a minereurilor ce urmează a fi valorificate. Stabilirea tehnologiei și aparaturii celei mai adecvate nu trebuie însă sa fie dictată numai de considerații tehnice sau îngrădită de considerații economice strict legate de sectorul industriei miniere, întrucît problemele de preparare mecanică interesează deopotrivă și industria metalurgică, respectiv industriile consumatoare ale materiilor prime produse de industria minieră. O soluție ideală din punctul de vedere al industriei miniere poate fi dăunătoare industriei metalurgice și economiei naționale în general, întocmai cum o soluție ideală pentru industria metalurgică poate fi dăunătoare industriei miniere și economiei naționale. Va trebui deci ca atît soluțiile care vor fi date în problemele de preparare cît și cele ce vor fi date în problemele metalurgice să fie coordonate și sincronizate.

Strînsa interdependență între sectorul metalurgic și cel minier este scoasă în evidență și de datele statistice din ultimii ani, din care rezultă că operațiile metalurgice intervin în prețul de cost al metalelor colorate, cu aproximativ 30—35% față de aproximativ 25—35% cotă cu care intervin operațiile de preparare, iar pierderile de metal — raportate la conținutul minereului în zăcămînt și care în țara noastră variază între 28 și 45%, — și se repartizează în părți sensibil egale între procesele de preparare cele metalurgice (35—45%).

Problema calității concentratelor ce urmează a fi produse de instalațiile de preparare, trebuie deci privită prin prisma bilanțului comun, încheiat pe întregul sector al industriei extractive — industria minieră și metalurgică. În legătură cu această idee, referatul scoate în evidență valoarea relativă a curbelor de concentrare, care servesc în general preparatorilor în conducerea sau stabilirea condițiilor optime de preparare a unui minereu și care trebuie completate cu curbe economice, în care să se reflecte întregul proces de transformare a minereului pînă la lingou. Foarte probabil că din examinarea acestor curbe vor rezulta concluzii care să impună industriei metalurgice axarea viitoarelor tehnologii de prelucrare metalurgică pe linii noi, dintre care procedeele hidrometalurgice vor avea de jucat un rol important în valorificarea optimă a produselor miniere. În această categorie ar putea fi incluse minereurile de la Leșul Ursului,

Țibleș etc., a căror preparare mecanică, după cum indică cercetările efectuate în ultimul timp, este foarte dificilă și soldată cu concentrate impure și extracții reduse de metal.

În strînsă legătură cu introducerea tehnicii noi în prepararea minereurilor se pun o serie de probleme cu caracter tehnico-organizatoric, care trebuie rezolvate concomitent cu introducerea tehnologiilor și utilajelor moderne. Pentru o corectă apreciere și conducere a instalațiilor de preparare, vor trebui introduse și generalizate mecanizarea luării probelor și a controlului instalațiilor, introducerea de metode de analiză adecvate caracteristicilor diferitelor produse ale preparării, aplicarea unor criterii uniforme și simplificate pentru calculul indicilor tehnologici ai preparării și ținerea unor statistici raționale care să reflecte corect funcționarea instalațiilor din punct de vedere tehnic și economic. În legătură cu calculul indicilor de preparare, autorul referatului consideră necesară simplificarea metodelor actuale de calcul, care sînt dificile și nu permit închiderea bilanțului de metale, propunînd ca toate calculele să fie efectuate în raport cu conținutul calculat al minereului brut raportul dintre acest conținut și conținutul analizat al minereului urmînd a reprezenta un indice de corecție, care reflectă în același timp și gradul de exactitate cu care a lucrat instalația respectiv exactitatea cu care s-a făcut recoltarea probelor și analizarea lor. În încheiere referatul subliniază importanța și necesitatea uniformizării terminologiei în tehnica preparării și în special necesitatea de a încadra instalațiile de preparare cu personal bine pregătit, ceea ce va duce la reducerea sensibilă a cheltuielilor de preparare și la obținerea unor indici tehnologici superiori. În legătură cu problema cadrelor, referatul propune reexaminarea și îmbunătățirea programelor de învățămînt în școlile de maiștri și ingineri, pentru a se da posibilitatea viitorilor maiștri și ingineri să-și însușească în școală cît mai temeinic cunoștințele în domeniul preparării mecanice a minereurilor.

★

Referatele prezentate la această consfătuire — la care au participat un număr de aproximativ 200 ingineri, tehnicieni și fruntași în producție de la exploatările miniere din țară — s-au bucurat de o participare activă a celor prezenți la întrebările și discuțiile ce au urmat.

Întrebările au gravitat în jurul tuturor problemelor atinse de referatele prezentate, și în special în jurul posibilităților de introducere în instalațiile din țară a metodelor și aparatelor de preparare moderne (hidrocicloane, preconcentrarea cu medii dense, prăjirea în pat fluidizat, sfărîmarea și măcinarea selectivă, flotația colectivă a minereurilor complexe urmată de desorbție și flotație diferențială, automatizarea etc.) și a modului de stabilire a condițiilor optime de preparare pe baza curbelor de concentrare sau a formulelor stabilite pe cale teoretică. După darea răspunsurilor cerute referenților, care au lămurit cele mai multe din problemele ridicate, au urmat discuțiile pe marginea referatelor susținute, la care au participat delegații Centrului de cercetări metalurgice al Academiei R.P.R. (prof. Huber Panu, și prof. Gh. Vanci), ai Ministerului Minelor (ing. P. Keminger și ing. I. Oprișor), ai Ministerului

Chimiei și Petrolului (ing. A. Babeș) și Comitetului geologic (conf. V. Manilici), ai Institutelor de proiectări și cercetări miniere (ing. S. Rizescu, și ing. T. Popa), ai Trustului minier Baia Mare (ing. Kleine, ing. I. Ganițchi, ing. V. Vasilov, ing. I. Diaconu, ing. Munteanu, ing. Dumitrașcu și ing. Vrașca) și ai Trustului minier Brad (ing. V. Popa, ing. C. Tarnovschi, și ing. I. Jurca).

Discuțiile purtate au subliniat importanța :

— introducerii metodelor și utilajelor moderne de preparare în instalațiile actuale și în special a celor ce urmează a fi construite, continuîndu-se cercetările în institutele și laboratoarele de cercetare care vor trebui extinse și asupra unor substanțe minerale care pot interveni cu o pondere importantă în economia națională ;

— raționalizării fluxurilor tehnologice ale instalațiilor existente și înlocuirii tipurilor de celule dovedite necorespunzătoare prin unu sau două tipuri perfecționate ;

— revizuirii metodelor de analiză folosită pentru controlul instalațiilor și a simplificării metodelor de calcul al indicilor tehnologici ;

— intensificarea schimbului de experiențe între uzine, între uzine și institutele de cercetări ale Academiei și Ministerului Minelor, și a intensificării schimbului de experiență cu uzinele și laboratoarele din străinătate ;

— proiectării de utilaje noi, adaptate specificului instalațiilor din țara noastră, care urmează a fi omologate după verificarea funcționării lor în instalațiile industriale ;

— utilizării raționale a cadrelor tehnice în instalațiile de preparare și a îmbunătățirii programelor analitice din institutele de învățămînt superior și școlile de maiștri pentru o mai bună pregătire a cadrelor tehnice în domeniul preparării minereurilor ;

— intensificării colaborării între institutele și specialiștii Ministerului Minelor, a Ministerului Chimiei și Petrolului și ai Comitetului geologic pentru ca problemele de valorificare a substanțelor minerale să fie examinate și rezolvate pe linia intereselor generale ale economiei naționale.

O bună parte a discuțiilor s-au purtat în jurul metodelor de apreciere practică a funcționării și reglării instalațiilor de flotație, și determinării conținutului optim al concentratelor. Aceste discuții au scos în evidență importanța curbelor de concentrare în special a celor în funcție de timp, conjugate cu cele economice care țin seama de aspectele metalurgice a valorificării minereurilor.

Discuțiile au fost încheiate de delegatul raionului de partid din Baia Mare tov. I. Mihalcea, care a arătat sarcinile importante ce stau în fața industriei miniere și metalurgice în următorii ani și rolul ce revine preparării necesare în îndeplinirea acestor sarcini. Introducerea tehnicii noi în prepararea minereurilor, va asigura în viitor o valorificare mai rațională a zăcămintelor de minereuri, mărindu-se extracția de metale în instalațiile de preparare și producînd concentrate de calitate corespunzătoare nevoilor industriei metalurgice simultan cu o micșorare a prețului de cost a metalelor produse. Subliniind rolul educativ al consfătuirii de la Baia

Mare, tov. I. Mihalcea arată necesitatea intensificării acțiunilor de ridicare a nivelului tehnic al inginerilor și tehnicienilor, prin organizațiile ASIT și a unei mai strînse colaborări între mineri, preparatori și metalurgi.

După discuții s-a dat citire unui proiect de rezoluție care a sintetizat concluziile cele mai importante degajate din referate și discuții și care cu unele amendamente a fost votat de participanții la consfătuire. Datorită nivelului înalt al referatelor și discuțiilor purtate, consfătuirea a adus o valoroasă contribuție la dezvoltarea industriei miniere și metalurgice din țara noastră, trasînd în linii mari direcțiile principale în care vor trebui orientate în viitor studiile și preocupările privind introducerea tehnicii noi în prepararea minereurilor din țara noastră.

А. М. САМАРИН, А. И. ПОЛЯКОВ, Л. М. НОВРИКИ, Г. А. ГАРНИК, *Применение вакуума в сталеплавильных процессах* (Utilizarea vidului în procesele de topire a oţelului), Государственное Научно-техническое издательство Литературы по Черной и Цветной Металлургии — Москва, 1957, 102 pag.

În ultima vreme tehnica vidului s-a impus în practica metalurgică atît de mult încît anumite procese de elaborare a metalelor au suferit modificări esenţiale, iar procese noi au fost create pentru obţinerea metalelor de calităţi cu totul superioare şi sub forme posibile numai graţie tehnicii vidului.

Principiul acestei tehnice tinere este modificarea proprietăţilor fizice ale elementelor în prezenţă, datorită scăderii presiunii.

Într-adevăr, prin depresiunea creată, numărul de molecule de gaze din spaţiul de lucru se micşorează considerabil, efectul lor chimic scade, echilibrul chimic dintre combinaţii se modifică, temperaturile de fierbere scad, şi parcursul liber mediu al moleculelor se măreşte depăşind chiar dimensiunile recipientului de lucru.

Valorificarea acestor fenomene în metalurgie au condus la crearea noilor procese şi anume :

— *Topirea sub vid*; se scade presiunea în raport cu tensiunea de echilibru a vaporilor la temperatura de topire a metalului. Vidul sub care se face topirea produce degazeificarea metalului topit, afectînd şi procesele termo-chimice metalurgice, în special procesul de oxidare-dezoxidare prin scăderea conţinutului de oxigen care la presiunea de 10^{-2} mm col.Hg este de 0,001 g/m^3, deci neglijabil.

— *Distilarea şi sublimarea sub vid*; dacă se împinge vidul sub limita cerută de condiţiile de topire metalul trece direct din fază solidă în fază gazoasă condensîndu-se (sublimîndu-se) pe pereţii mai reci ai instalaţiei, vidul coborînd temperaturile de fierbere a metalelor în zone uşor realizabile, se foloseşte diferenţa dintre aceste temperaturi pentru separarea prin volatilizare a metalelor cu tensiunea de vapori mai mare.

— *Reducerea metalelor sub vid*; echilibrul chimic se deplasează sub vid spre reacţia care prezintă o sporire de volum la o temperatură mai mică decît la presiunea atmosferică; din acest motiv tehnica vidului se foloseşte atît pentru realizarea condiţiilor favorabile de presiune şi temperatură, cît şi pentru atmosfera rezultată care devine practic neutră prin gradul său de rarefiere şi face inutilă prezenţa unei atmosfere speciale de protecţie.

— *Aburirea sub vid*; creînd vidul la care parcursul liber mediu al moleculelor vaporilor de metal la temperatura corespunzătoare este cel puţin egal cu distanţa la care se plasează un alt metal în acelaşi recipient însă mai rece, vaporii metalului volatilizat se vor depune pe metalul suport ca un strat perfect uniform, mat sau lustruit după cum suprafaţa metalului suport a fost rugoasă sau lustruită.

De aici rezultă importanța crescîndă a tehnicii vidului în metalurgie, fapt care a făcut pe A. M. Samarin ca împreună cu colaboratorii săi să prezinte lucrarea mai sus citată, dedicată utilizării vidului în procesele de topire a oțelului.

În această lucrare, fiecare colaborator prezintă cercetările efectuate atît în laborator cît și pe scară industrială, fundamentate pe studiul teoretic ce ele comportă și ilustrate cu rezultatele practice obținute.

1. Studiul *Desoxidarea și desulfurarea oțelului de transformator în vid* de acad. A. M. Samarin, subliniază avantajele pe care le aduce elaborarea oțelului în vid, obținîndu-se un metal cu un conținut scăzut în oxigen.

În ceea ce privește cinetica decarburării în vid, s-a constatat că regimul optim corespunde unei presiuni în spațiul cuptorului de 1 mm col.Hg, și în aceste condiții puterea desoxidantă a carbonului se mărește aproape de 100 ori.

Menținerea sub vid timp de la 10 la 50 de minute face să scadă conținutul de sulf pînă la jumătate.

În susținerea constatărilor sale, autorul prezintă un număr mare de experiențe cu rezultatele valorice respective. Ca o concluzie importantă se desprinde faptul că la elaborarea oțelului de transformator, menținerea în vid asigură și curățirea metalului lichid de sulf, oxigen și gaze în general.

2. Studiul *Influența carbonului asupra proprietăților oțelului inoxidabil* de A. I. Poleakov, arată influența pozitivă a elaborării sub vid, asupra rezistenței la coroziune intercristalină a oțelurilor inoxidabile de tipul nichel-crom.

Oțelurile curente inoxidabile, necesită, în scopul măririi rezistenței la coroziune intercristalină, adaosuri de niobiu, tantal și titan ; aceste adaosuri au totuși un efect oarecum defavorabil asupra altor caracteristici fizico-mecanice. Prin elaborarea acestor oțeluri sub vid, cu o menținere a metalului lichid timp de 30—40 minute la o presiune de 20 mm col. Hg, se poate obține un oțel cu pînă la 0,02% carbon care fără adaosurile de elemente mai sus menționate, nu mai este supus coroziunii intercristaline ; aceste oțeluri se manifestă printr-o stabilitate anticorozivă pronunțată, depășind de minimum 6—8 ori stabilitatea oțelurilor de tipul curent CrNiTi.

3. Studiul *Creșterea calității oțelului, prin metoda elaborării metalului lichid sub vid și turnarea în atmosferă de protecție* de L. M. Novik, scoate în evidență cîteva idei de ordin teoretic cunoscute mai dinainte și care sînt infirmate de practica topirii în vid.

Astfel se știe că din calcule termodinamice și din date experimentale rezultă că în reacția de desoxidare în condițiile de presiune atmosferică, carbonul este un desoxidant mai slab decît siliciul și aluminiul.

Prin micșorarea însă a presiunii în spațiul de lucru puterea desoxidantă a carbonului crește în mod pronunțat.

Autorul ajunge la concluzia că prin vid se poate rezolva problema obținerii unui metal bine desoxidat cu un conținut foarte scăzut de carbon. În legătură cu aceasta se arată cîteva scheme de instalații ușor de realizat în condițiile industriale.

Rezultatele obținute au creat posibilă răspîndirea pe scară industrială a elaborării sub vid.

4. Studiul *Compoziția și proprietățile oțelului de transformator elaborat sub vid* de G. A. Garnik, are ca obiect oțelul de transformator sub raportul micșorării cantității de incluziuni nemetalice și al avantajelor ce le oferă elaborarea sub vid.

Elaborarea oțelului de transformare în vid, dă posibilitatea obținerii unui oțel cu conținut mic de incluziuni nemetalice și ca urmare permite creșterea conținutului de siliciu în tablele laminate la rece.

Ca rezultat al studiului, autorul ajunge la concluzia că pierderea în waţi a oţelului de transformator se micşorează cu 15—20%, permeabilitatea magnetică a oţelului creşte şi plasticitatea sa se îmbunătăţeşte.

Folosirea vidului, măreşte puterea desoxidantă a carbonului aproximativ de 100 ori.

Ca încheiere menţionăm, că prezenta lucrare, cu aspectul său teoretic şi rezultatele sale practice, prezintă un interes deosebit, atît pentru cercetători cît şi pentru specialiştii din producţie, ştiind că problemele realizării unor oţeluri şi aliaje de înaltă calitate cerute de noile sectoare industriale (chimice, mecanice, electronice etc.) nu pot fi soluţionate decît cu ajutorul acestei noi tehnici a vidului.

P. Dumitraşcu şi *M. Ispas*

+ 1315 No. 3, 4,

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL III
1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

3

ANUL III

1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU – redactor responsabil; ȘT. MANTEA; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; I. CORNEA; L. SOFRONI.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul III, nr. 3 1958

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

BUŢU ROTENSTEIN şi NICOLAE DRĂGAN, Dependenţa susceptibilităţii oţelului la fragilitatea reversibilă de revenire, faţă de temperatura de austenitizare repetată 259

IRINA CORNEA şi ŞTEFAN ZĂMÎRCĂ, Influenţa tratamentului termic asupra rezistenţei la coroziune a tablelor subţiri de oţel inoxidabil 20—9 cu titan. II. Coroziunea intercristalină 287

L. SOFRONI, R. P. TODOROV şi G. I. KOŞOVNIK, Influenţa magneziului asupra contracţiei fontelor 295

METALURGIE EXTRACTIVĂ

M. ISPAS, Studiul reductibilităţii minereului de fier de Palazu Mare în atmosferă de gaz metan 307

IOAN NIEDERKORN, Studiul influenţei densităţii de curent la catod şi anod asupra randamentului de curent la electroliza topiturilor de criolit-alumină 319

PRELUCRAREA MATERIALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

R. FISCHGOLD şi I. DRĂGAN, Cercetări privind stabilirea unei relaţii între calitatea materialului şi unghiul de prindere în laminare 345

METODE DE STUDIU PENTRU MATERIILE PRIME ŞI PRODUSELE METALURGICE

J. BUZINCU şi M. PETRESCU, Determinarea spectrografică cantitativă a germaniului şi indiului în minereuri 359

APLICAŢII ALE ENERGIEI ATOMICE

S. BERCU, A. KATHREIN, N. PETRESCU şi C. RIZESCU, Aspecte noi în cercetarea structurii aliajelor prin metoda autoradiografică 371

DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE

S. BERCU, A. KATHREIN şi R. FISCHGOLD, Consideraţii asupra oţelurilor cu azot 385

NOTE 397

INFORMAŢII 405

RECENZII 407

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome III, n° 3 1958

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

BUȚU ROTENSTEIN et NICOLAE DRĂGAN, Dépendance de la susceptibilité de l'acier à la fragilité réversible de revenu, de la température d'austénitisation répétée 259

IRINA CORNEA et ȘTEFAN ZĂMÎRCĂ, Influence du traitement thermique sur la résistance à la corrosion des tôles minces en acier inoxydable 20—9 au titane. II. La corrosion intercristalline 287

L. SOFRONI, R. P. TODOROV et G. I. KOȘOVNIK, Influence du magnésium sur la contraction des fontes 295

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

M. ISPAS, Étude de la réductibilité du minerai de fer de Palazu Mare, en atmosphère de méthane 307

IOAN NIEDERKORN, Étude de l'influence de la densité de courant à la cathode et à l'anode sur le rendement du courant lors de l'électrolyse des fusions cryolithealumine 319

USINAGE DES MATÉRIAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

R. FISCHGOLD et I. DRĂGAN, Recherches en vue d'établir une relation entre la qualité du matériel et l'angle d'accrochage au laminage 345

MÉTHODES D'ÉTUDE DES MATIÈRES PREMIÈRES ET PRODUITS MÉTALLURGIQUES

J. BUZINCU et M. PETRESCU, Détermination spectrographique quantitative du germanium et de l'indium dans les minerais 359

APPLICATIONS DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE

S. BERCU, A. KATHREIN, N. PETRESCU et C. RIZESCU, Aspects nouveaux de l'étude de la structure des alliages à l'aide de l'autoradiographie . . 371

DISCUSSIONS ET PROBLÈMES NOUVEAUX EN MÉTALLURGIE

S. BERCU, A. KATHREIN et R. FISCHGOLD, Considérations sur les aciers à l'azote 385

NOTES 397

INFORMATIONS 405

COMPTES RENDUS 407

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том III, № 3 1958

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ Стр.

БУЦУ РОТЕНШТЕЙН и НИКОЛАЕ ДРЭГАН, Склонность стали к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от температуры повторной аустенитизации 259

ИРИНА КОРНЯ и ШТЕФАН ЗАМЫРКЭ, Влияние термической обработки на коррозийную стойкость жести из нержавеющей стали 20—9 с титаном. II. Межкристальная коррозия 287

Л. СОФРОНИ, Р. П. ТОДОРОВ и Г. И. КОШОВНИК, Влияние магния на усадку чугунов 295

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

М. ИСПАС, Исследование восстановимости в атмосфере метана железной руды месторождения Палазу-Маре 307

ИОАН НИДЕРКОРН, Изучение влияния катодной и анодной плотности тока на выход по току при электролизе криолит-глиноземных расплавов 319

ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Р. ФИШГОЛЬД и И. ДРЭГАН, Исследования по установлению зависимости между качеством материала и углом захвата при прокатке 345

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЯ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Ж. БУЗИНКУ и М. ПЕТРЕСКУ, Количественное спектрографическое определение германия и индия в рудах 359

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

С. БЕРКУ, А. КАТРЕИН, Н. ПЕТРЕСКУ и К. РИЗЕСКУ, Новое в изучении структуры сплавов методом авторадиографии. 371

ДИСКУССИИ И НОВЫЕ ВОПРОСЫ В МЕТАЛЛУРГИИ

С. БЕРКУ, А. КАТРЕИН и Р. ФИШГОЛЬД, Некоторые замечания относительно азотистых сталей 385

ЗАМЕТКИ 397

ИНФОРМАЦИИ 405

РЕЦЕНЗИИ 407

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

DEPENDENȚA SUSCEPTIBILITĂȚII OȚELULUI *) LA FRAGILITATEA REVERSIBILĂ DE REVENIRE, FAȚĂ DE TEMPERATURA DE AUSTENITIZARE REPETATĂ

DE

BUȚU ROTENSTEIN și NICOLAE DRĂGAN

Fragilitatea reversibilă de revenire reprezintă fragilitatea oțelurilor de construcție revenite după călire într-un domeniu critic de temperaturi, în urma căreia răcirea se efectuează cu o viteză mai mică decît viteza critică.

Spre deosebire de alte tipuri de fragilitate, aceasta se manifestă și la oțelul revenit în prealabil la temperaturi înalte și răcit ulterior rapid, dacă este însă supus unei a doua reveniri la o temperatură din cadrul acestui domeniu și apoi răcit cu viteză mică.

În numeroase lucrări efectuate în cursul mai multor decenii, și trecute în revistă într-o serie de monografii [1], [2], [3], s-a cercetat influența diferiților parametri ai tratamentului termic asupra susceptibilității la fragilitatea reversibilă de revenire.

Cercetările au demonstrat că sensibilitatea la fragilitatea reversibilă de revenire se manifestă doar cu ocazia unor încercări de rupere în care deformările plastice nu intervin decît într-o slabă măsură, ca de exemplu, la încercarea de reziliență pe epruvete crestate, sau la încercarea de tracțiune pe epruvete netede, la temperaturi joase.

Acest mod particular de manifestare a proceselor ce au loc în masa metalică, la trecerea sa în stare sensibilă, a făcut obiectul mai multor ipoteze în ceea ce privește mecanismul său.

Verificarea experimentală a diverselor ipoteze a arătat deficiențele lor în legătură cu explicarea diferitelor particularități cinetice ale fenomenului și a determinat înlăturarea lor.

---

*) Compoziția oțelului studiat: 0,25% C; 1,15% Mn; 1,07% Si; 1,33% Cr.

Puncte de vedere și teorii ca :

a) transformări necunoscute ale fazelor existente (ferită sau carburi) ;

b) precipitarea unui compus din soluția solidă : cementită sau alte carburi, oxid de crom, nitruri ;

c) descompunerea austenitei reziduale, s-au dovedit nesatisfăcătoare, în raport cu rezultatele cercetărilor experimentale.

Complexitatea fenomenului observat și dificultățile întîmpinate în studiul lui explică numărul mare de ipoteze care au fost formulate.

Ipotezele cu privire la formarea unor faze noi, care ar determina trecerea oțelului în stare susceptibilă, au fost în general părăsite în ultimii ani. A rămas evident faptul că ruperea epruvetelor sensibilizate se produce după rosturile grăunților de austenită formați la încălzirea anterioară. La aceste rosturi au loc, la revenirea din domeniul critic de temperaturi cu răcirea ulterioară lentă, procese defavorabile pentru capacitatea de rezistență a oțelului, în condițiile în care deformarea plastică este dificilă.

Pe cale metalografică s-au pus în evidență cu reactivi speciali rosturile grăunților de austenită din oțelul sensibilizat. Faptul că rosturile puse în evidență cu ajutorul unei soluții de acid picric corespund cu rosturile grăunților de austenită a fost dovedit de W o o d f i n e [4], prin compararea microstructurii unei aceleiași porțiuni de pe suprafața unei probe sensibilizate, după atacul termic în vid la 900°C și după atacul cu o soluție de acid picric în apă.

I u r i e v și K u s n i ț i n a [5], folosind metoda fotografierii panoramice, au stabilit domeniul structural al ruperii oțelului în stare de fragilitate reversibilă de revenire. Ei au confirmat pe cale experimentală că ruperea oțelului adus în stare sensibilă se produce după rosturile grăunților de austenită.

Pe baza acestor constatări s-a ajuns la ideea că procesele care duc la sensibilizarea oțelului nu au loc în toată masa soluției solide, așa cum se presupunea în diferitele teorii anterioare, ci numai în păturile superficiale ale grăunților acestei soluții și la rosturile acestora.

Ipoteza segregării unor elemente [6], sau a formării, în consecință, a unor particule foarte fine de fază nouă [7], [8], la rosturile grăunților de austenită, a căpătat o tot mai largă răspîndire.

Deoarece atît prin procedeele metalografice obișnuite, cît și prin metoda roentgenografică, nu s-a putut pune în evidență existența unei faze noi, iar fenomenul se manifestă într-un mod cu totul particular, teoria segregării unor elemente la rosturile grăunților, sau teoria adsorbției interne intergranulare, au rămas ipotezele cele mai plauzibile și constituie, după părerea noastră, calea spre explicarea justă și completă a mecanismului fenomenului fragilității reversibile de revenire.

În această direcție, ni se pare foarte interesantă ipoteza emisă de A r h a r o v [9], [10], despre posibilitatea îmbogățirii păturilor superficiale ale cristalelor cu elemente superficial active și despre rolul acestor pături ale soluției solide în cursul tratamentului termic al materialelor policristaline.

Pe baza cercetărilor ulterioare [11], [12], A r h a r o v și colaboratorii lui ajung la concluzia că un rol important în dezvoltarea feno-

menului fragilității reversibile de revenire îl are adsorbția internă intergranulară a fosforului la temperatura de austenitizare.

Redistribuția concentrației de fosfor în limitele solubilității și formarea unei faze disperse în interiorul păturii îmbogățite are loc la revenirea în domeniul critic și răcirea ulterioară lentă.

Aceste procese se produc la rosturile grăuntelui inițial de austenită și determină ruperea intergranulară a oțelului. Elementele de aliere superficial active diferit în raport cu soluția solidă pot determina sărăcirea sau îmbogățirea cu atomi de fosfor a acestei pături superficiale. În felul acesta, elementele de aliere ar influența dezvoltarea fenomenului fragilității reversibile a oțelului și ar determina starea de tensiune și modificarea coeziunii de-a lungul rosturilor grăunților de austenită.

Ipoteza privind procesele de segregare a unor elemente la rosturile grăunților de austenită este susținută și de alți cercetători [4], [6].

Se presupune că atomii dizolvați în soluția solidă segregă la rosturile grăunților de austenită cît și de ferită.

Combinarea acestor două procese determină gradul de manifestare a fragilității reversibile de revenire.

În general, fragilitatea ar putea fi provocată de segregarea atomilor de Cr, Mn, Mo, W și, posibil, de P la rosturile grăunților de austenită combinată cu segregarea carbonului și, probabil, a fosforului la rosturile grăunților de ferită.

Ca rezultat al proceselor de segregare, forța de coeziune de-a lungul rosturilor grăunților de austenită ar deveni mai mică ca această forță de-a lungul rosturilor grăunților de ferită.

Din cele de mai sus, se poate stabili concluzia că un factor căruia trebuie să i se acorde o deosebită importanță în studiul problemei susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire este structura oțelului la temperatură înaltă.

Influența temperaturii și a duratei de austenitizare asupra susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire a fost relativ puțin studiată, probabil tocmai din cauză că, pînă în ultimul timp, nu se bănuia rolul important pe care-l joacă procesele ce au loc la rosturile grăunților de austenită.

După unii cercetători [13], [14], ridicarea temperaturii de austenitizare determină accentuarea susceptibilității la fragilitatea reversibilă de revenire. Însă, în lucrările respective nu se indică mărimea acestui efect.

După Woodfine [4], ridicarea temperaturii de austenitizare a unui oțel cu circa 0,3% C, 1,7% Ni și 0,9% Cr de la 850 la 1200°C determină o ușoară coborîre a temperaturii de trecere.

Kontorovici și Voședcenko [15] arată că ridicarea temperaturii de austenitizare a oțelului cu circa 3,7% Ni și 1,5% Cr determină creșterea temperaturii de trecere. Temperatura de austenitizare a fost variată de la 800 la 1250°C, din 150 în 150°C.

Pe lîngă faptul că datele din lucrările menționate nu concordă între ele, în aceste lucrări nu s-a acordat atenție nici unor fenomene care, se pare, au loc la austenitizarea oțelului călit inițial de la temperatură prea înaltă.

PREMISELE ȘI SCOPUL CERCETĂRII

Se știe că la transformarea martensitică ca și la formarea bainitei, între rețeaua cristalină a fazei noi și cea a austenitei se păstrează o anumită corespondență de orientare, determinată de condițiile particulare ale acestor transformări.

Grăuntele de austenită, prin transformare, se rupe într-un număr mare de cristalite, care datorită caracterului transformării, sînt reunite în grupe, în cadrul cărora ele au aceeași orientare [16].

Această orientare comună, posibilă în limitele grăuntelui inițial de austenită, se numește textură intragranulară. Fiecare grup de cristalite, caracterizîndu-se cu o anumită textură, formează un așa-zis pseudograunte. Orientarea particulară a cristalitelor în cadrul pseudograuntelui determină faptul ca, la rupere, fisura să treacă prin pseudograunte, aproape la fel ca printr-un singur grăunte. Suprafața de rupere, ca mărime și orientare, este deci determinată de mărimea și orientarea grăuntelui inițial de austenită.

Corespondența de orientare între fazele care participă la transformare se poate constata și la formarea austenitei.

Această transformare este posibilă în două moduri. Poate avea loc prin difuziune, cu formarea și creșterea nucleelor la rosturile grăunților fazei inițiale. În acest caz nu se păstrează aproape de loc o corespondență de orientare între faze și astfel modificarea granulației austenitice se produce aproape total prin transformare.

Formarea austenitei poate avea loc și cu menținerea corespondenței de orientare dintre fazele α și γ, prin încălzirea cu o viteză suficient de mare a oțelului călit.

Aceasta duce la restabilirea oarecum completă a grăuntelui inițial de austenită. Astfel, recristalizarea prin austenitizarea secundară la temperaturi obișnuite aproape că nu are loc.

După S a d o v s k i [17], ordonarea cristalografică a austenitei în limitele pseudograuntelui inițial se numește textură intragranulară secundară, spre deosebire de textura obișnuită a martensitei, numită textură primară.

Apariția texturii secundare este cu atît mai pronunțată, cu cît s-a păstrat într-un grad mai mare corespondența de orientare și, deci, cu cît viteza de încălzire la austenitizarea secundară a fost mai mare.

De aceea, la formarea obișnuită cu difuziune a austenitei, textura secundară intragranulară se observă foarte slab, sau nu se observă de loc.

După S a z o n o v [18], textura secundară poate apare și în cazul încălzirii foarte lente a oțelului, cînd formarea austenitei are loc după mecanismul normal cu difuziune.

Interesantă este diagrama descompunerii izoterme a austenitei (fig. 1), reprodusă după S a d o v s k i [17], din probele de oțel cu aproximativ 0,35% C, 3,5% Ni și 1% Cr, inițial supraîncălzite (1300°C) și din probele de același oțel austenitizate inițial normal (900°C), după austenitizarea secundară la 900°C. Cîte o probă austenitizată inițial diferit a

fost încălzită pînă la această temperatură cu viteza de 2°C/min şi cu viteza de 150—200°C/min. În proba iniţial supraîncălzită şi reîncălzită cu viteză mică, descompunerea austenitei se produce incomplet şi cu viteză mică, tocmai din cauză că ea se dezvoltă după rosturile grăunţilor de austenită formaţi la prima austenitizare.

Un oţel iniţial supraîncălzit, după încălzire secundară şi răcire rapidă, reflectă, prin mărimea şi orientarea grăunţilor de martensită, mărimea şi orientarea foştilor grăunţi de austenită (supraîncălzită), datorită texturii intragranulare secundare a austenitei.

În practică, corijarea structurii supraîncălzite se realizează de obicei printr-un număr de căliri repetate cu încălzirea cu viteză mică de fiecare dată. După o singură încălzire, textura secundară apare în microstructura şi pe suprafaţa de rupere a probei, ca şi cum recristalizarea nu ar fi avut loc prin transformare.

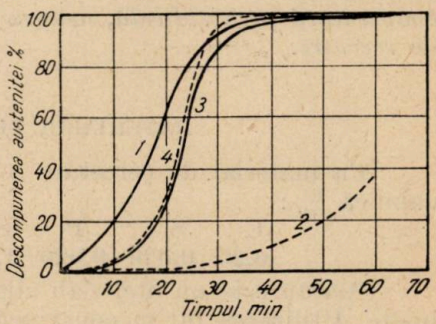


Fig. 1. — Cinetica descompunerii la temperatura de 650°C a austenitei din oţelul 37 HN3A în prealabil încălzit normal (linii pline) şi supraîncălzit (linii punctate), după o nouă încălzire la 900°C:
1, 2 — încălzire cu viteza de 2°/min, *3, 4* — încălzire cu viteza de 150—300°/min [17].

Apariţia texturii secundare după încălzirea lentă s-ar explica în felul următor [17]: grăunţii de austenită formaţi prin încălzire secundară cu viteză mică sînt atît de apropiaţi prin orientarea lor, încît rosturile lor nu pot juca rolul obişnuit de localizare a germenilor produselor descompunerii austenitei la răcire. Textura destul de perfectă a grăunţilor noi în limitele pseudograuntelui iniţial dau acestui volum proprietăţile de monocristal. Rosturile din acest *monocristal*, care separă grăunţii de austenită cu orientarea cristalografică foarte apropiată, se caracterizează printr-o stare de tensiune foarte slabă. De aceea, ei nu pot avea influenţa obişnuită asupra descompunerii austenitei la răcire.

Practica tratamentului termic a arătat că unul dintre mijloacele de înlăturare a urmelor supraîncălzirii din structură şi din suprafaţa de rupere a oţelului constă în reîncălzirea sa la o temperatură cu mult superioară punctului critic Ac_3.

La această temperatură, după S a d o v s k i, ar avea loc recristalizarea austenitei cu textură secundară şi formarea, în consecinţă, a unei structuri mai fine, cu înlăturarea texturii de supraîncălzire.

Sursa de energie pentru producerea fenomenului de recristalizare ar fi asigurată, pe de o parte, de tensiunile acumulate în timpul răcirii la limitele reţelelor cristaline ale fazelor coexistente pînă la ruperea legăturilor coerente dintre ele, precum şi de tensiunile din cadrul grăunţilor iniţiali de austenită (provocate de modificările de volum specific). Aceste tensiuni de ordinul II şi III creează o anumită stare de ecruisare internă a austenitei şi determină recristalizarea ei la temperatură mai înaltă.

Susceptibilitatea oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire, atribuită după cum am văzut mai sus și unor procese care au loc la rosturile grăunților de austenită, ar putea fi influențată de fenomenul de recristalizare a acestei faze în oțelul supraîncălzit [19]. Acest aspect al problemei este important, evident, atît din punct de vedere teoretic, cît și din punctul de vedere al practicii tratamentului termic.

De aceea, în cele ce urmează, ne-am propus să studiem *influența temperaturii de austenitizare secundară a oțelului călit în prealabil la o temperatură prea ridicată, asupra susceptibilității la fragilitatea reversibilă de revenire.*

MATERIALUL ȘI METODA DE CERCETARE

Ca material de cercetare a servit oțelul cu următoarea compoziție chimică % :

C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
0,25	0,020	0,020	1,07	1,15	1,33	0,08	0,33

Acesta este un oțel slab aliat, cu caracteristici de rezistență relativ înalte. Utilizarea lui în construcțiile de mașini este destul de frecventă în numeroase țări.

Prin compoziția sa chimică, oțelul cu 1% siliciu, 1% mangan și 1% crom și cu carbon puțin (0,25%) este relativ sensibil la supraîncălzire și de aceea tratamentul termic trebuie efectuat cu multă grijă.

De asemenea, se știe că oțelul cu compoziția menționată este susceptibil la fragilitatea reversibilă de revenire.

Aceste particularități ale oțelului moale aliat cu mangan, crom și siliciu ne-au determinat la alegerea sa ca material al prezentelor cercetări.

Oțelul a fost elaborat într-un cuptor cu încălzire prin inducție cu capacitatea de 300 kg. Șarja s-a turnat într-o lingotieră invers conică și lingoul obținut a avut greutatea de aproximativ 130 kg. Înainte de a fi forjat, lingoul a fost preîncălzit timp de 6 ore la 700°C și apoi încălzit timp de 2 1/2 ore la aproximativ 1100°C. Prin forjare s-au obținut țagle cu dimensiunile de 70 × 70 × 1 000 mm. Acestea au fost apoi laminate în bare cu secțiunea de 14 × 14 mm. Barele au fost supuse unei recoaceri de înmuiere la 700°C timp de o oră și apoi răcite în cuptor. Din bare s-au executat epruvete cu secțiunea de 12 × 12 mm și cu lungimea de 55 mm, care au fost supuse tratamentului termic.

Tratamentul termic de austenitizare s-a efectuat în cuptoare cu băi neutre, evitîndu-se astfel decarburarea oțelului. Inițial, toate epruvetele au fost supuse unei normalizări la 860—880°C. În continuare, un lot de epruvete au fost austenitizate la 850°C timp de 15 minute și călite în ulei cu temperatura de 20—22°C.

Restul de epruvete au fost austenitizate la 1200°C, timp de o oră, după care au fost călite de asemenea în ulei.

Călirea în aceste condiții, de la temperatură prea ridicată, *a fost intenționat efectuată*, pentru a se produce supraîncălzirea epruvetelor din acest grup.

Din grupul de epruvete în prealabil călite de la 1 200°C, cîte un lot de epruvete au fost a doua oară austenitizate la 850 și la 975°C, timp de 15 minute, și răcite apoi în ulei.

Temperatura de austenitizare normală a fost aleasă în funcție de punctul critic Ac_3, determinat pe cale dilatometrică (fig. 2), microscopică și durimetrică.

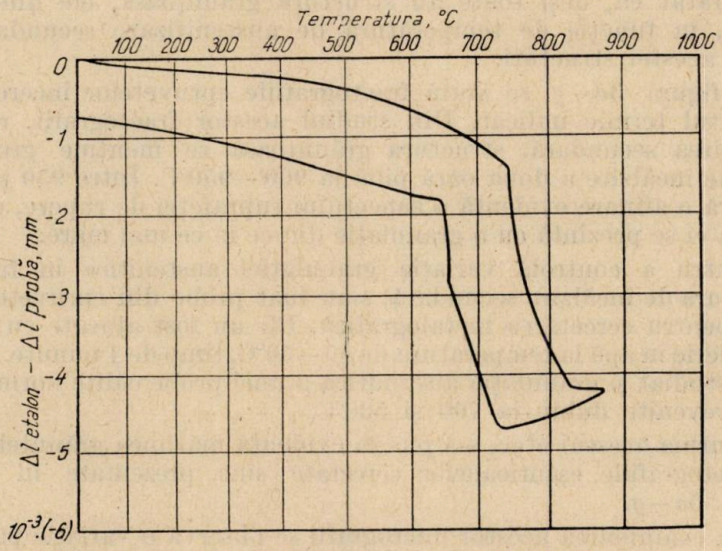


Fig. 2. — Curba dilatometrică a oțelului studiat.

Oțelul care a servit ca material de experimentare a avut următoarele puncte critice, °C :

Ac_1	Ac_3	Ar_3	Ar_1
736	827	713	642

Alegerea temperaturii ridicate de austenitizare secundară, situată în jurul temperaturii de recristalizare a austenitei în prealabil supraîncălzită, a fost efectuată în urma unor experiențe speciale, care se vor expune mai jos. Temperatura a variat cu $\pm$ 10°C în jurul valorilor indicate.

Pentru determinarea punctului de recristalizare a austenitei în oțelul în prealabil supraîncălzit (a punctului „b" al lui Cernov), o serie de epruvete, cu crestătură normală tip Mesnager, au fost inițial austenitizate la 1200°C, timp de o oră, într-un cuptor cu baie neutră. După această menținere, ele au fost călite în ulei cu temperatura de 18—20°C. În continuare, cîte trei epruvete din această serie au fost a doua oară austenitizate, de asemenea în cuptoare cu baie neutră, la temperaturile de : 850 ; 900 ; 950 ; 1000 ; 1050 ; 1100 și 1150°C. La aceste temperaturi, epruvetele au fost menținute timp de 15 minute, după care ele au fost recălite în ulei. După a doua călire, ele au fost revenite la 500°C, timp de o oră și răcite în apă.

Epruvetele tratate în condițiile menționate mai sus au fost rupte la un ciocan-pendul cu energia disponibilă de 10 kgm, la temperatura de 10 —11°C.

Indiferent de temperatura de călire secundară, epruvetele au avut aproximativ aceeași rezilienţă, de 4—5,5 kgm/cm^2.

Studiul fractografic al suprafețelor de rupere ale epruvetelor încercate a arătat că, deși toate au structură grăunțoasă, ele diferă totuși între ele, în funcție de temperatura de austenitizare secundară, după aspectul acestei structuri.

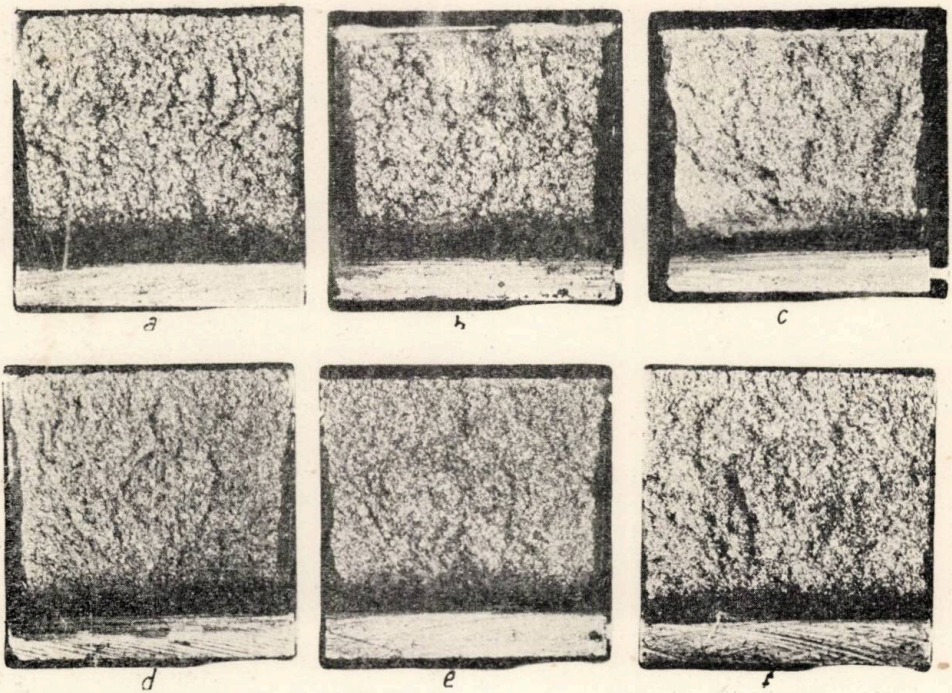
În figura 3*a*—*g* se arată fractografiile epruvetelor încercate după tratamentul termic indicat. Din studiul acestor fractografii, rezultă că după călirea secundară, structura grăunțoasă se menține grosolană în epruvetele încălzite a doua oară pînă la 900—950°C. Între 950 și 1000°C, se observă o afinare evidentă a aspectului suprafeței de rupere, după care structura ei se prezintă cu o granulație din ce în ce mai mare.

Pentru a controla variația granulației austenitice în funcție de temperatura de încălzire secundară, s-au luat probe din epruvetele de rezilienţă pentru cercetarea metalografică. Ele au fost atacate cu o soluție de acid picric în apă la temperatura de 45—50°C, timp de 4 minute. În același mod s-a studiat și granulația austenitică a unei probe călite normal, de la 850°, și revenite dublu la 700 și 520°C.

În urma acestui atac, s-a pus în evidență mărimea grăuntelui austenitic. Micrografiile eșantioanelor cercetate sînt prezentate în figura 4 și figura 5*a*—*g*.

Din examinarea acestor micrografii se observă o variație particulară a mărimii grăuntelui de austenită. În proba călită simplu (fig. 4), austenita are granulația cu punctajul 8 — după STAS 5490-56. După călirea secundară de la 850°, austenita este alcătuită din grăunți de mărime variată (punctajul 6), reflectînd dezvoltarea parțială a procesului de recristalizare în cursul transformării austenitice și prezența urmelor supraîncălzirii inițiale (fig. 5 *a*). După austenitizarea secundară la 900 și 950°C, grăuntele de austenită devine mai uniform și în același timp grosolan — punctaj 4 și respectiv 4—5 (fig. 5 *b* și *c*). Micrografia reprezentînd granulația după austenitizarea secundară la 1000°C (punctaj 6) demonstrează în mod evident faptul că între 950 și 1000°C a avut loc un fenomen de recristalizare, care, așa cum s-a arătat în partea introductivă, ar fi cauzat de tensiunile acumulate în urma transformărilor ordonate la răcire și parțial la încălzire. În cazul temperaturilor de austenitizare secundară mai ridicate, în microstructura eșantioanelor corespunzătoare se observă creșterea normală a mărimii grăuntelui de austenită (1050°C—punctaj 4—5; 1100°C — punctaj 4; 1150°C— punctaj 3).

Comparînd micrografiile din figura 5 *a*—*g* cu fractografiile din figura 3 *a*—*g*, se poate stabili o coincidență între variația structurii suprafețelor de rupere și modificarea granulației austenitei. Se constată că aspectului mai fin al suprafețelor de rupere ale epruvetelor austenitizate secundar la 950 și 1000°C, îi corespunde granulația mai fină a austenitei la temperatura de 1000°C.



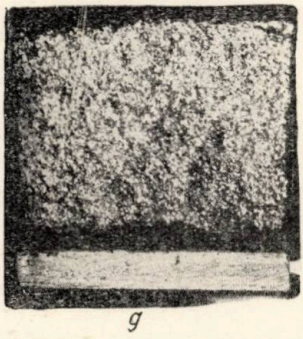


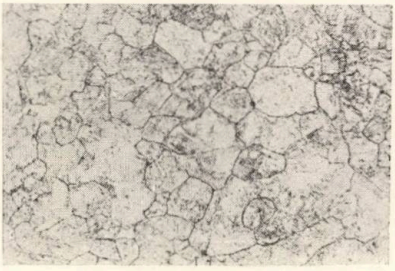
Fig. 3. — Fractografiile epruvetelor încercate pentru determinarea temperaturii de recristalizare a austenitei. Temperatura de austenitizare primară de 1200°C.

Austenitizarea secundară la: *a* — 850°C ; *b* — 900°C ; *c* — 950°C ; *d* — 1000°C ; *e* — 1050°C ; *f* — 1100°C ; *g* — 1150°C. × 3,7.

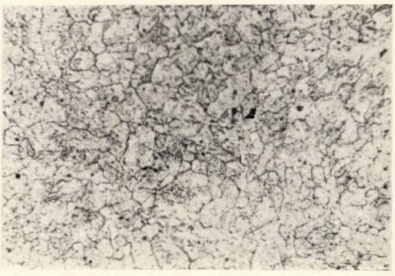
Fig. 4. — Micrografia probei luată dintr-o epruvetă de reziliență, austenitizată la 850°C, timp de 15min, călită în ulei și revenită la 700°C și 520°C, cu răcirea după a doua revenire în cuptor.
Atac cu soluție de 2% acid picric în apă timp de 4 min la temperatura de 45—50°C. × 100.

a

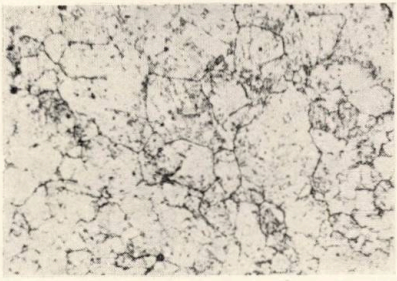
b



c

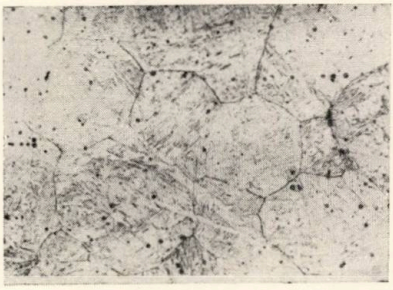


d



e

f



g

Fig. 5. — Micrografiile probelor luate din epruvetele rupte pentru determinarea temperaturii de recristalizare a austenitei. Temperatura de austenitizare primară de 1200°C.

Austenitizarea secundară la: *a* — 850°C; *b* — 900°C; *c* — 950°C; *d* — 1000°C; *e* — 1050°C; *f* — 1100°C; *g* — 1150°C. Revenirea la 500°C cu răcirea în apă.

Atac în soluție de 2% acid picric în apă timp de 4 min la temperatura de 45—50°C. × 100.

Materialul experimental expus mai sus confirmă în totul părerea lui S a d o v s k i și a colaboratorilor săi [18], [20], în ceea ce privește existența unui punct de recristalizare a austenitei supraîncălzite, și permite să stabilim că, în cazul oțelului studiat de noi, acest punct este situat între temperaturile de 950 și 1000°C.

După călire, toate epruvetele ce au servit studiului influenței temperaturii de austenitizare secundară asupra susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire, au fost revenite timp de o oră la 700°C, după care răcirea s-a efectuat în apă. După aceasta, cîte un grup egal de epruvete au fost a doua oară revenite la 520, 560 și 600°C, timp de 3 ore, și răcite ulterior în cuptor. Un grup identic de epruvete a fost menținut fără revenirea secundară a acestora.

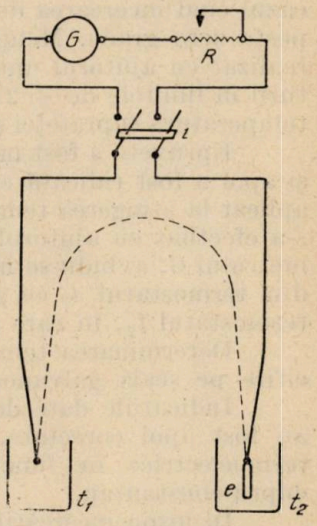


Fig. 6. — Schema instalației de măsură a temperaturii.
G — galvanometru; *R* — rezistență cu decade; *i* — întrerupător; t_1 — termostat cu gheață în curs de topire; t_2 — termostat cu mediu de încălzire (răcire) a epruvetei; *e* — epruvetă.

Epruvetele tratate termic au fost ulterior rectificate la secțiunea cu dimensiunile de 10×10 mm, iar la mijlocul lor s-au executat crestături de tip Mésnager, cu raza de curbură a bazei de 1 mm.

Încercările de reziliență s-au efectuat cu un ciocan-pendul cu energia disponibilă de 10 kgm. Deoarece prin încercări preliminare s-a constatat că această energie nu este suficientă pentru ruperea epruvetelor cu crestătură normală, cu adîncime de 2 mm, la temperaturi la care oțelul este tenace, crestătura a fost executată cu o adîncime de 2,5 mm, raza de curbură menținîndu-se de 1 mm.

Încercările fiind efectuate la același ciocan-pendul, s-a evitat astfel variația de eroare datorită aparatului de încercare.

Pentru aprecierea influenței tratamentului termic asupra susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire, s-au efectuat încercări seriale de reziliență, la diverse temperaturi, sub și peste 0°C.

Măsurarea temperaturii de încercare s-a efectuat cu ajutorul unor termoelemente diferențiale cupru-constantan. O sudură a termoelementului a fost aplicată pe epruveta de reziliență, la un capăt al ei, prin sudare la o mașină de sudat în puncte. Acest mod de aplicare prin sudare a termoelementului determină doar o ușoară încălzire a metalului dintr-o zonă de 2—3 mm în jurul punctului de aplicare a sudurii, fapt care s-a constatat prin studiul microscopic al unor epruvete, pe care s-au aplicat termoelementele în modul descris mai sus. Diametrul firelor de cupru și de constantan a fost de 1,35 mm.

Termoelementul diferențial cu o sudură aplicată pe epruveta *e* supusă încercării a fost conexat în circuitul unui galvanometru de zero, cu spot luminos exterior *G*, cu sensibilitatea de 10^{-7} A/mm (fig. 6). Pe acest

circuit, în serie cu galvanometrul, s-a introdus o rezistență R cu decade de 100 000 Ω, pentru etalonarea instalației.

Pentru măsurarea temperaturii de încercare s-a procedat astfel: o sudură a termoelementului s-a introdus într-un termostat t_1, cu gheață în curs de topire. A doua sudură, cu epruveta pe care era aplicată, s-a introdus într-un vas Dewar t_2 cu azot lichid, în cazul cînd încercarea urma să se efectueze la temperaturi sub zero grade, sau într-un termostat t_2 cu ulei încălzit la o temperatură superioară temperaturii de încercare, în cazul cînd încercarea de reziliență urma să se efectueze la temperaturi de peste zero grade. Menținerea temperaturii în termostatul t_2 cu ulei s-a realizat cu ajutorul unui termometru cu rezistență, cu reglarea temperaturii în limitele de $\pm$ 2°C. Prin încercări s-a constatat că diferența dintre temperatura suprafeței și cea din interiorul probei nu este mai mare de 2°C.

Epruveta a fost menținută în mediul respectiv timp de 20 de minute și apoi a fost ridicată cu un dispozitiv și așezată pe ciocan. Lovitura s-a aplicat la atingerea temperaturii dorite. Etalonarea fiecărui termoelement s-a efectuat cu ajutorul rezistenței cu decade R de pe circuitul galvanometrului G, avîndu-se în vedere diferența dintre temperatura de referință din termostatul t_1 cu gheață în curs de topire (0°C) și temperatura din termostatul t_2, în care se introducea epruveta.

Determinarea temperaturii de încercare s-a efectuat cu o eroare de citire pe scala galvanometrului de $\pm$ 0,5°C.

Indicațiile date de galvanometru cu privire la valorile temperaturii au fost apoi corectate, considerîndu-se după [21], [22] variația forței termoelectrice în funcție de temperatură pentru termoelementul de cupru-constantan.

În urma încercărilor seriale de reziliență în funcție de temperatură, s-au stabilit punctele de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros, la suprafața de rupere cu aspect mixt.

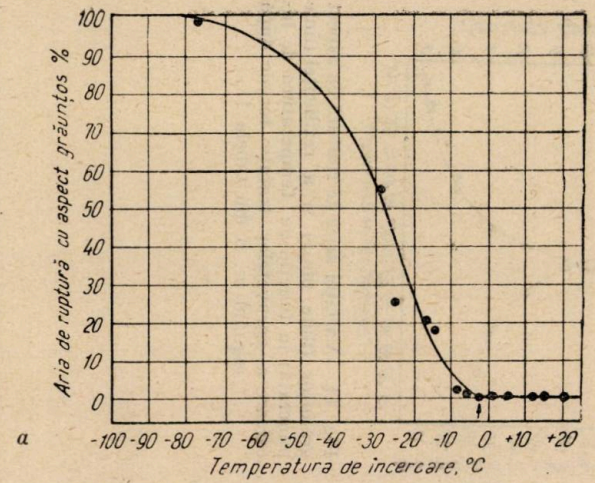
Drept criteriu de apreciere a susceptibilității oțelului a servit diferența dintre temperatura de trecere a epruvetelor răcite după revenirea la 700°C în apă și temperatura de trecere a epruvetelor sensibilizate la temperaturi situate în domeniul critic, cu răcirea ulterioară a lor în cuptor.

Determinarea proporției de arie de ruptură cu aspect grăunțos s-a efectuat prin planimetrare pe fractografiile acestor suprafețe de rupere, efectuate la o mărire de patru ori.

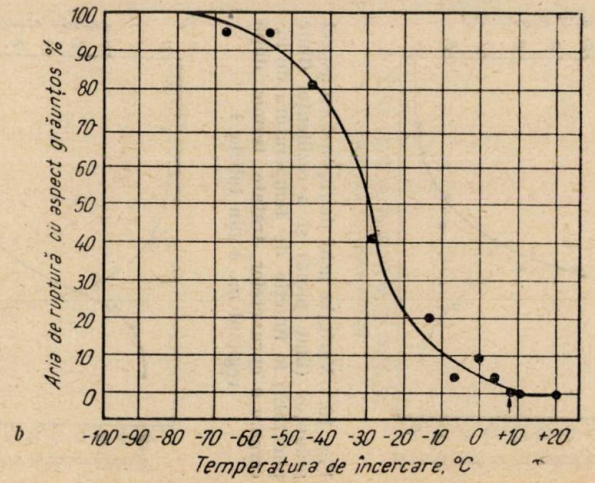
Pentru aprecierea susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă, s-au efectuat și studii microscopice ale eșantioanelor luate din corpul epruvetelor încercate. Ca reactiv s-a folosit o soluție de acid picric în apă. Atacul s-a efectuat totdeauna în aceleași condiții, precis controlate, de temperatură (45—50°C) și de timp (3 minute).

REZULTATE EXPERIMENTALE

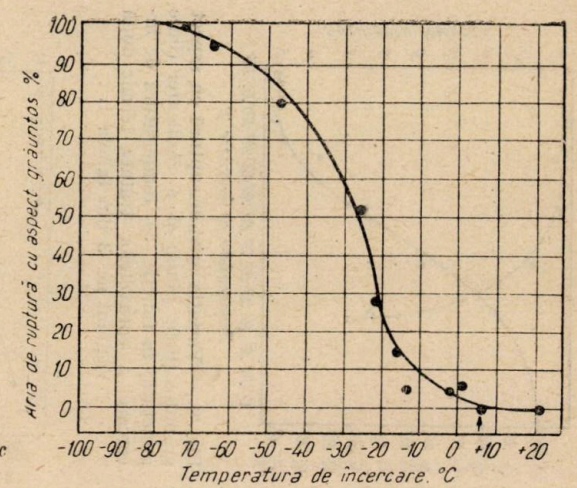
Pe baza rezultatelor obținute cu privire la recristalizarea austenitei în prealabil supraîncălzite din oțelul cercetat și avînd în vedere că, după datele obținute pînă acum de alți cercetători, procesele care duc la suscep-



a



b



c

Fig. 7. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor revenite timp de o oră la 700°C și răcite în apă:

a — călire de la 850°C; *b* — călirea I de la 1200°C; călirea a II-a de la 850°C; *c* — călirea I de la 1290°C; călirea a II-a de la 975°C.

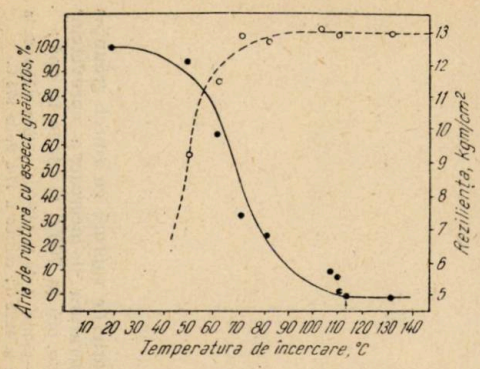


Fig. 8. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată), în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 2 din tabela 1.

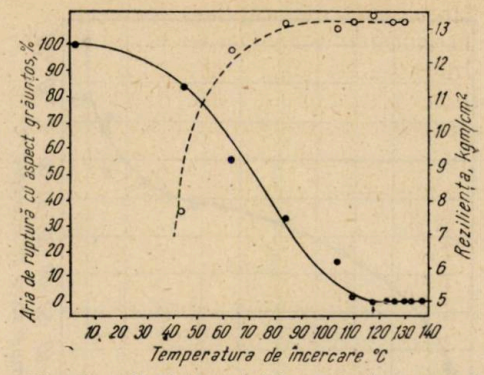


Fig. 9. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 3 din tabela 1.

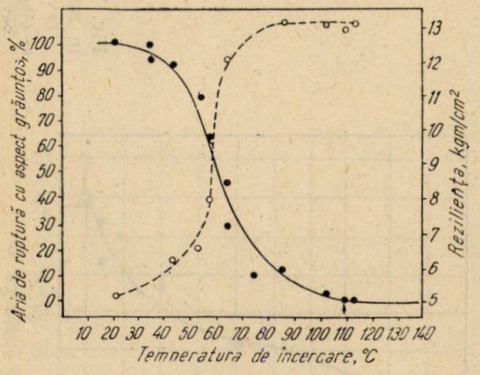


Fig. 10. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 4 din tabela 1.

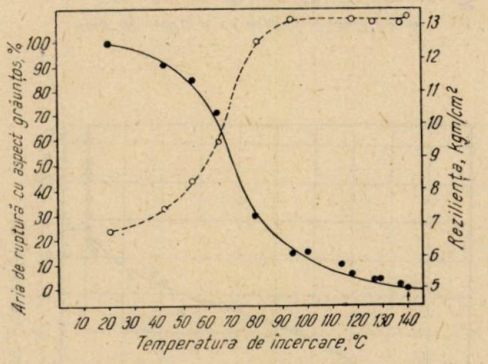


Fig. 11. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 6 din tabela 1.

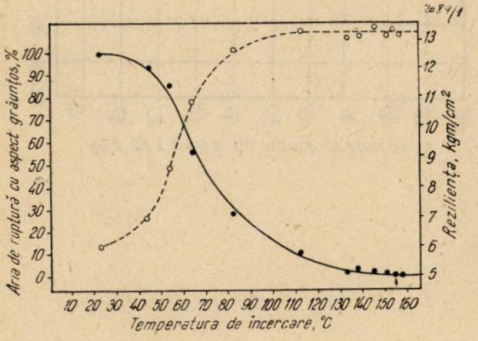


Fig. 12. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 7 din tabela 1.

tibilizarea oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire au loc mai ales la rosturile grăunților de austenită (formați la încălzirea prealabilă), în lucrarea de față s-a studiat în ce măsură modificarea granulației austenitice, în urma recristalizării austenitei inițial supraîncălzite, influențează cinetica fenomenului fragilității reversibile de revenire.

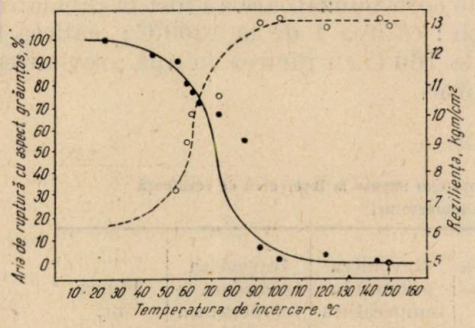


Fig. 13. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 8 din tabela 1.

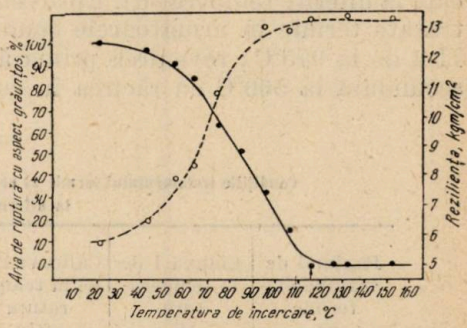


Fig. 14. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 10 din tabela 1.

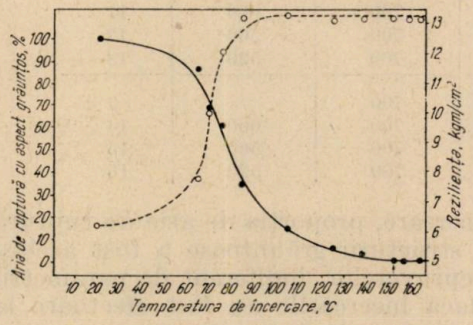


Fig. 15. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 11 din tabela 1.

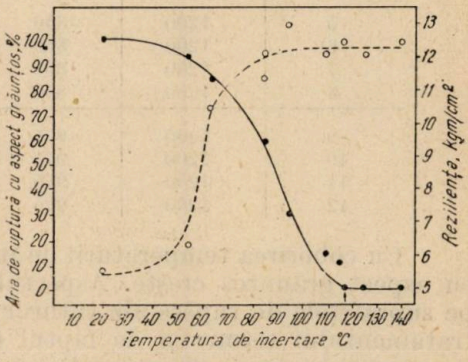


Fig. 16. — Variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos (linie plină) și a rezilienței (linie punctată) în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor tratate termic după regimul nr. 12 din tabela 1.

În figura 7 *a*—*c* se dau diagramele reprezentînd variația ariei de ruptură cu aspect grăunțos în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor revenite la 700°C și răcite ulterior în apă. Diagrama din figura 7 *a* corespunde dependenței menționate în cazul epruvetelor austenitizate o singură dată la 850°C. Diagramele din figura 7 *b* și *c* corespund epruvetelor călite inițial de la 1200°C, iar a doua oară de la 850 și respectiv de la 975°C.

În figurile 8—16 se prezintă diagramele variației ariei de ruptură cu aspect grăunțos și a rezilienței în funcție de temperatura de încercare. Condițiile tratamentului termic sînt indicate în tabela 1.

Duritatea epruvetelor tratate termic a variat între 18 și 22 H_{Rc}.

În figura 17 se prezintă fractografiile epruvetelor de reziliență încercate la diferite temperaturi. Epruvetele corespunzătoare au fost în prealabil tratate termic în următoarele condiții : călirea I de la 1200°C ; călirea a II-a de la 975°C ; revenirea primară la 700°C cu răcirea în apă ; revenirea secundară la 560°C cu răcirea în cuptor.

Tabela 1

Condițiile tratamentului termic al epruvetelor supuse la încercarea de reziliență la diferite temperaturi

Regimul de tratament termic nr.	Călirea I de la temperatura °C	Călirea a II-a de la temperatura °C	Revenirea primară la temperatura °C	Revenirea secundară la temperatura °C	Figura nr.
1	850	—	700	—	7 *a*
2	850	—	700	600	8
3	850	—	700	560	9
4	850	—	700	520	10
5	1200	850	700	—	7 *b*
6	1200	850	700	600	11
7	1200	850	700	560	12
8	1200	850	700	520	13
9	1200	975	700	—	7 *c*
10	1200	975	700	600	14
11	1200	975	700	560	15
12	1200	975	700	520	16

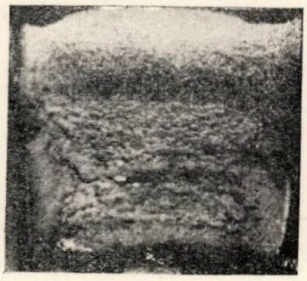
Cu coborîrea temperaturii de încercare, proporția de arie de ruptură cu aspect grăunțos crește. Aspectul structurii grăunțoase a fost același pe suprafețele de rupere ale tuturor epruvetelor, indiferent de parametrii tratamentului termic și de faptul dacă încercările au fost efectuate la temperaturi superioare sau inferioare temperaturii camerei.

Probele afectate de fragilitatea reversibilă de revenire sînt sensibile la atacul cu soluție de acid picric în apă. În urma acestui atac se pun în evidență rosturile grăunților de austenită.

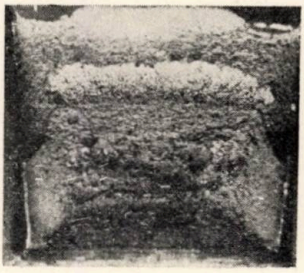
În figura 18 *a—b* se expun micrografiile unor eșantioane călite de la 850°C în ulei și revenite la 700°C, cu răcirea ulterioară în apă.

După atacul cu nital apare microstructura sorbitică a oțelului, corespunzătoare tratamentului termic aplicat. Atacul cu soluția de acid picric în apă pune slab în evidență granulația oțelului și nu determină apariția clară a rosturilor grăunților.

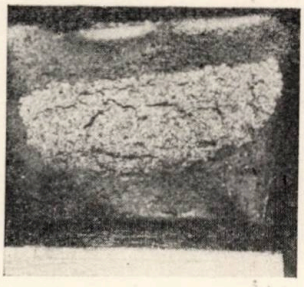
Rosturile grăunților devin evidente pe micrografiile eșantioanelor susceptibilizate prin a doua revenire, cu răcirea ulterioară lentă (fig. 19 *a* și *b*).



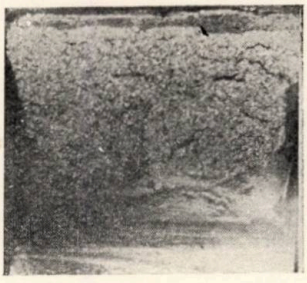
a



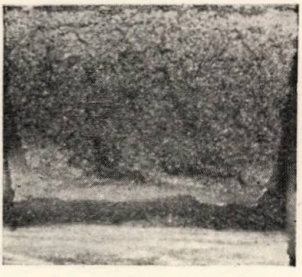
b



c



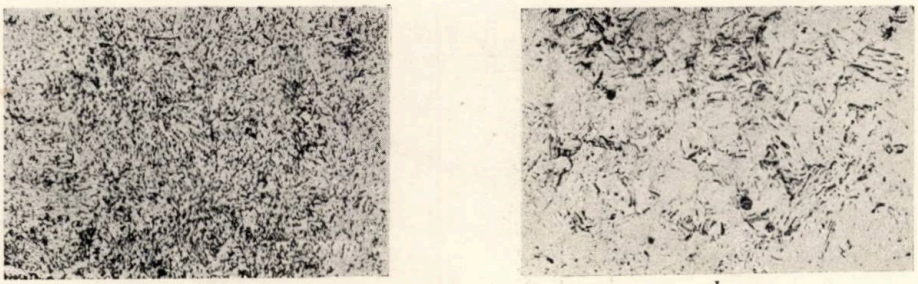
d



e

Fig. 17. — Fractografiile epruvetelor de reziliență rupte la diferite temperaturi de încercare (tratamentul termic se indică în text). × 4.

a — temperatura de încercare 151,5°C; 100% structură fibroasă; *b* — temperatura de încercare 124,5°C; 91% structură fibroasă; *c* — temperatura de încercare 85°C; 66% structură fibroasă; *d* — temperatura de încercare 70°C; 33% structură fibroasă; *e* — temperatura de încercare 64°C; 13% structură fibroasă.



a *b*

Fig. 18. — Micrografiile unor probe călite de la 850°C în ulei, revenite la 700°C, și răcite ulterior în apă. × 250.

a – atac cu nital 2% ; *b* – atac cu soluție de 2% acid picric în apă la temperatura de 45–50°C timp de 3 min.

a *b*

Fig. 19. — Micrografiile unor probe călite de la 850°C în ulei, revenite inițial la 700°C cu răcire în apă și apoi susceptibilizate la :

a – 600°C și *b* – 520°C. Atac cu soluție de 2% acid picric în apă. Temperatura de atac 45–50°C. Timp de atac 3 min. × 250.

Pentru a pune în evidență influența temperaturii de revenire secundare asupra poziției punctelor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la cea cu aspect mixt, în figurile 20—22 se dau porțiunile

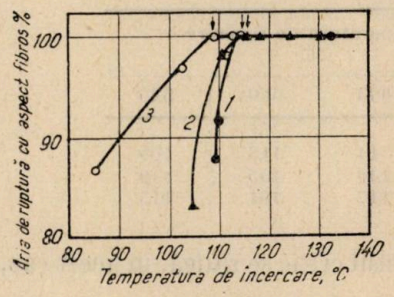


Fig. 20.—Poziția relativă a punctelor de trecere pe curbele de variație a ariei de ruptură cu aspect fibros în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor călite de la 850°C și revenite secundar la :
1—600°C; *2* — 560°C; *3* — 520°C.

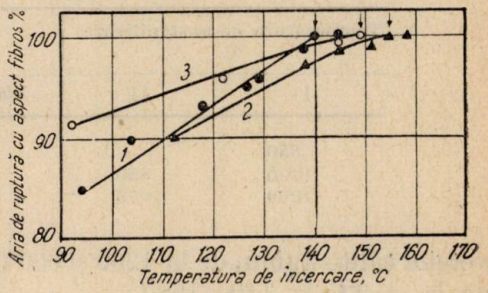


Fig. 21. — Poziția relativă a punctelor de trecere pe curbele de variație a ariei de ruptură cu aspect fibros în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor călite a doua oară de la 850°C și revenite secundar la :
1 — 600°C; *2* — 560°C; *3* — 520°C.

corespunzătoare din curbele respective, grupate după regimul de călire al epruvetelor.

În același scop, în figurile 23—26 sînt reproduse porțiunile necesare din curbe, grupate de astădată după temperaturile de revenire practicate în urma aceluiași regim de călire.

În tabela 2 sînt date valorile numerice ale temperaturilor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros, la suprafața de rupere cu aspect mixt, în funcție de tratamentul termic.

Din examinarea diagramelor din figurile 20—26 și a datelor din tabela 2, reiese că poziția punctelor de trecere depinde atît de condițiile reaustenitizării, cît și de temperatura la care s-a efectuat revenirea de sensibilizare.

Referindu-ne la epruvetele călite de la 850°C, se observă că punctul de trecere, în urma revenirii cu răcire lentă, se deplasează pe scara temperaturilor cu valori sensibil de mari. Astfel, de la —3°C, cît este temperatura de trecere a epruvetelor revenite la 700°C și răcite ulterior în apă, acest punct critic ajunge la + 114°C, după revenirea secundară la 600°C, la + 118°C, după această revenire la 560°C și la + 109°C, după revenirea la 520°C.

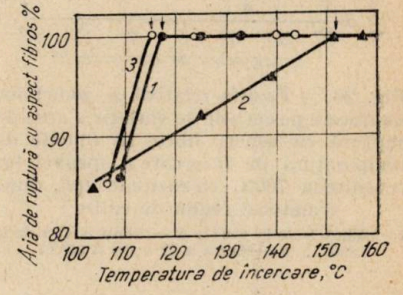


Fig. 22. — Poziția relativă a punctelor de trecere pe curbele de variație a ariei de ruptură cu aspect fibros în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor călite a doua oară de la 975°C și revenite secundar la :
1 — 600°C; *2* — 560°C; *3* — 520°C.

Un efect similar, de deplasare a punctului critic spre temperaturi înalte, se constată, însă mai accentuat, după revenirea secundară a epru-

Tabela 2

Valorile numerice ale temperaturilor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața cu aspect mixt, în funcție de condițiile tratamentului termic

Temperatura de austenitizare °C		Temperatura de revenire °C			
I	II	700	600	560	520
850	—	−3	114	118	109
1200	850	9	140	155	149
1200	975	6	117	151	115

vetelor călite dublu, de la 1200 și 850°C. Punctul critic se ridică, în acest caz, de la + 9°C la 140—160°C.

În cazul epruvetelor austenitizate inițial la 1200 și apoi la 975°C,

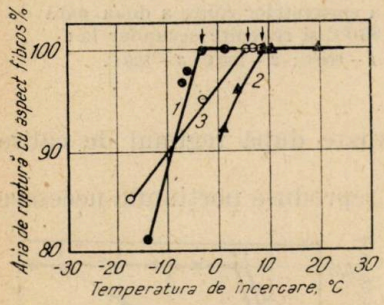


Fig. 23. — Poziția relativă a punctelor de trecere pe curbele de variație a ariei de ruptură cu aspect fibros în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor revenite la 700°C cu răcire în apă, după următorul regim de călire :

1 — călirea I de la 850°C; *2* — călirea a II-a de la 850°C; *3* — călirea a II-a de la 975°C.

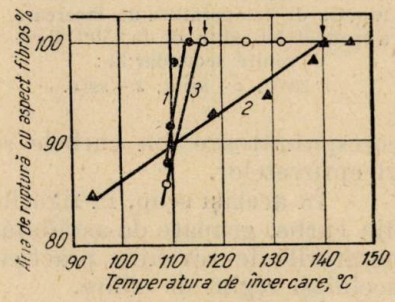


Fig. 24. — Poziția relativă a punctelor de trecere pe curbele de variație a ariei de ruptură cu aspect fibros în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor revenite secundar la 600°C cu răcire în cuptor după următorul regim de călire :

1 — călirea I de la 850°C; *2* — călirea a II-a de la 850°C; *3* — călirea a II-a de la 975°C.

punctul de trecere a epruvetelor tenace, adică revenite la 700°C cu răcirea ulterioară în apă, este situat la + 6°C.

După tratamentul de susceptibilizare la 600°C, punctul de trecere este deplasat la + 117°C. După același tratament, însă la 560°C, el se ridică la + 151°C, iar după tratamentul la 520°C, temperatura de trecere este de + 115°C.

Esențial pentru studiul de față este însă poziția punctului de trecere în raport cu condițiile de austenitizare.

Epruvetele revenite la 700°C și răcite ulterior rapid au punctul de trecere ușor variabil, în funcție de condițiile de austenitizare.

După călirea simplă, acest punct este situat la — 3°C. Austenitizarea la temperatură înaltă și cu durată mare, urmată de o a doua austenitizare

la o temperatură situată sub punctul de recristalizare a fazei stabile deasupra lui Ac_3, deplasează punctul critic spre temperaturi pozitive.

A doua austenitizare, efectuată în vecinătatea punctului de recristalizare a austenitei inițial supraîncălzite, determină o ușoară coborîre a punctului de trecere, de la + 9 la + 6°C.

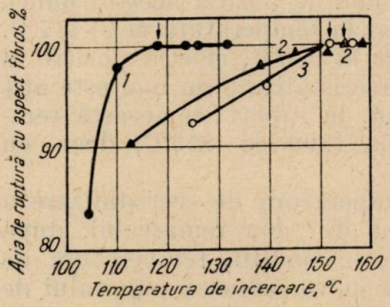


Fig. 25. — Poziția relativă a punctelor de trecere pe curbele de variație a ariei de ruptură cu aspect fibros în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor revenite secundar la 560°C cu răcire în cuptor după următorul regim de călire :

1 — călirea I de la 850°C ; *2* — călirea a II-a de la 850°C ; *3* — călirea a II-a de la 975°C.

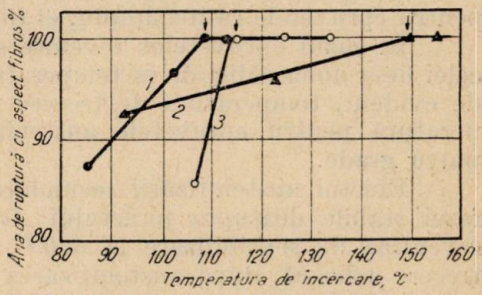


Fig. 26. — Poziția relativă a punctelor de trecere pe curbele de variație a ariei de ruptură cu aspect fibros în funcție de temperatura de încercare a epruvetelor revenite secundar la 520°C cu răcire în cuptor după următorul regim de călire :

1 — călirea I de la 850°C ; *2* — călirea a II-a de la 850°C ; *3* — călirea a II-a de la 975°C.

Efectul austenitizării repetate asupra poziției temperaturii de trecere a oțelului susceptibilizat este însă remarcabil.

Considerînd cazul revenirii secundare la 600°C, temperatura de trecere a epruvetelor ce au suferit o călire simplă este de + 114°C. Ea se

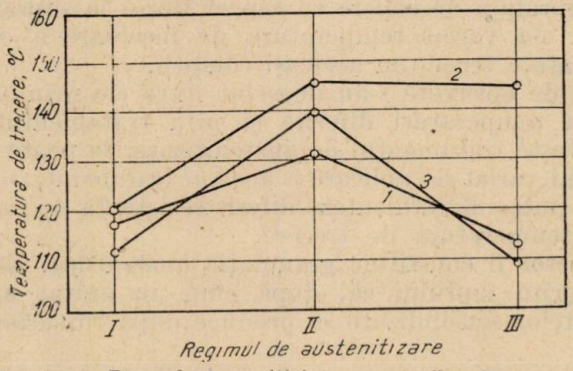


Fig. 27. — Dependența poziției temperaturilor de trecere de regimul de austenitizare :

I. Austenitizare la 850°C, timp de 15 min, răcire în ulei.
II. Austenitizarea I la 1200°C, timp de 1 h, răcire în ulei ; austenitizarea a II-a la 850°C, timp de 15 min răcire în ulei.
III. Austenitizarea I la 1200°C, timp de 1 h, răcire în ulei ; austenitizarea a II-a la 975°C, timp de 15 min, răcire în ulei.
1 — revenire secundară la 600°C ; *2* — revenire secundară la 560°C ; *3* — revenire secundară la 520°C.

ridică sensibil, la + 140°C, dacă epruvetele încercate au fost în prealabil supuse unei căliri duble, temperatura de reaustenitizare fiind inferioară temperaturii de recristalizare a austenitei.

Însă, dacă temperatura de la care s-a efectuat reaustenitizarea este în vecinătatea punctului de recristalizare a austenitei în prealabil supraîncălzite, punctul de trecere se apropie din nou de poziția acestui punct pentru epruvetele călite simplu, el fiind situat la temperatura de +117°C.

În cazul epruvetelor revenite secundar la 560°C, efectul pozitiv al celei de-a doua căliri de la temperatura de recristalizare nu mai este atît de evident, temperatura de trecere coborînd, în raport cu această temperatură pentru epruvetele austenitizate la 1200 și 850°C, doar cu patru grade.

Efectul austenitizării secundare la temperatura de recristalizare a fazei stabile deasupra punctului Ac_3 devine din nou remarcabil, după revenirea de sensibilizare la 520°C. În aceste condiții, temperatura de trecere coboară, după austenitizarea a doua în vecinătatea punctului de recristalizare, de la +149 la +115°C. După călirea simplă, acest punct de trecere este situat la temperatura de +109°C.

INTERPRETAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE

După cum se știe, poziția temperaturii de trecere depinde de compoziția chimică a oțelului, de modul solicitării mecanice și de tratamentul termic. Acești factori pot determina ridicarea limitei de curgere și menținerea sau micșorarea coeziunii dintre particulele materialului. Astfel, prin variația lor într-un anumit sens, ei pot accentua tendința la ruperea fragilă a materialului și ridica, în consecință, temperatura de trecere.

Așa cum am arătat mai sus, pentru determinarea punctului de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt, s-a variat temperatura de încercare a epruvetelor din același grup, tratate termic în aceleași condiții.

Grupurile de epruvete s-au deosebit între ele prin tratamentul de austenitizare la temperaturi diferite și prin tratamentul de revenire.

În ce privește tratamentul de austenitizare, se poate presupune că, în urma modului variat de aplicare a acestui tratament, s-au generat doi factori, care ar putea să influențeze diferit rezistența de rupere a epruvetelor și, deci, temperatura de trecere.

Primul factor îl constituie granulația austenitică. El urmează a fi considerat datorită faptului că, după cum au arătat alți cercetători, ruperea epruvetelor sensibilizate se produce după rosturile grăunților de austenită.

După cum se știe, micșorarea dimensiunilor grăunților ar determina creșterea rezistenței de rupere. Aceasta s-ar datori faptului că rosturile reprezintă contacte dintre mai mulți grăunți, care au, ca urmare a orientării cristalografice diferite a acestora, proprietăți elastice și plastice diferite.

Deosebirea dintre aceste proprietăți ar cauza durificarea reciprocă a domeniilor de limită ale grăunților respectivi.

Din tabela 2 reiese că variația temperaturii de trecere, în cazul epruvetelor tratate la o stare tenace, are loc în limite relativ restrînse. Aceasta s-ar putea explica prin faptul că, în situația acestor corpuri de probă, ruperea are loc, probabil, după rosturile grăunților de ferită, care, evident, reflectă într-o măsură mai mică efectul direct al condițiilor de austenitizare. Totuși, se observă, cel puțin calitativ, o variație satisfăcătoare a poziției temperaturilor de trecere.

După cum vom vedea mai jos, în cazul epruvetelor susceptibilizate, influența condițiilor de austenitizare este evident mai puternică, desigur datorită celui de-al doilea factor.

Al doilea factor îl constituie procesele de adsorbție sau segregare a unor elemente la rosturile grăunților de austenită și posibil și de ferită.

Pentru a pune în evidență efectul acestor procese, care generează, după toate probabilitățile, fenomenul fragilității reversibile de revenire, vom recurge la procedeul obișnuit întrebuințat, de a determina diferențele dintre temperaturile corespunzătoare ale epruvetelor tenace și ale epruvetelor susceptibilizate.

În tabela 3 se prezintă valorile numerice ale diferențelor

$$\Delta t = t_1 - t_2,$$

în care t_1 — este temperatura de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt pentru epruvetele tenace, iar t_2 — este temperatura corespunzătoare de trecere pentru epruvetele susceptibilizate.

Tabela 3

Valorile numerice ale diferențelor $\Delta t = t_1 - t_2$, în funcție de regimul de tratament termic

Temperatura de austenitizare °C		Temperatura de revenire °C		
I	II	600	560	520
850	—	117	121	112
1200	850	131	146	140
1200	975	113	145	109

Se știe că rezistența de rupere a metalului la temperaturi obișnuite și joase este mult mai redusă în cazul prezenței la rosturile grăunților a unor pelicule continue, sau întrerupte, reprezentînd particule ale unei alte faze, sau pături superficiale ale grăunților de soluție solidă, îmbogățite cu anumite elemente.

Examinînd datele din tabelele 2 și 3, se poate stabili influența puternică a tratamentului de revenire pentru aducerea epruvetelor în stare susceptibilă, asupra poziției punctelor de trecere. Indiferent de temperatura de revenire, efectul este remarcabil.

Referindu-ne la condițiile de austenitizare, variația temperaturilor de trecere, în funcție de aceste condiții (fig. 27), arată că procesele care au

loc în timpul austenitizării finale au modificat sensibil coeziunea particulelor, determinînd o schimbare a acesteia și în funcție de acest factor.

Recristalizarea austenitei supraîncălzite atrage după sine atenuarea efectului fragilității reversibile de revenire. S m i r n o v și S a d o v s k i [19] au stabilit un efect similar al recristalizării austenitei supraîncălzite, asupra rezilienței și aspectului suprafeței de rupere a epruvetelor susceptibilizate.

Concordanța ce se remarcă între temperaturile de austenitizare secundară și valorile temperaturilor de trecere constituie o dovadă a faptului că procesele care determină fragilizarea oțelului au loc și în domeniul fazei stabile la temperaturi înalte.

Considerînd ca bază valorile temperaturilor de trecere ale epruvetelor austenitizate normal, am luat drept criteriu de apreciere a influenței proceselor de adsorbție sau segregare la temperaturi înalte diferențele dintre aceste temperaturi t_n și temperaturile de trecere corespunzătoare epruvetelor călite dublu, t_d

$$\Delta t = t_n - t_d .$$

Valorile numerice ale acestor diferențe sînt indicate în tabela 4.

Tabela 4

Valorile numerice ale diferențelor $\Delta t = t_n - t_d$ în funcție de regimul de tratament termic

Temperatura de austenitizare °C		Temperatura de revenire °C			
I	II	700	600	560	520
1200	850	12	26	35	40
1200	975	9	3	33	6

Din examinarea datelor expuse în tabela 4, reiese că, în cazul epruvetelor susceptibilizate, la care ruperea se produce după rosturile grăunților de austenită, variația temperaturilor de trecere, în funcție de temperatura de austenitizare secundară, este mult mai puternică decît variația temperaturilor corespunzătoare ale epruvetelor tenace.

Influența granulației austenitice este, în această situație, mult mai evidentă, probabil tocmai pentru că ruperea se produce după rosturile grăunților de austenită, de-a lungul cărora au loc procese de adsorbție sau segregare.

Datele experimentale sugerează părerea că aceste procese accentuează influența negativă a măririi granulației asupra rezistenței de rupere fragilă a oțelului.

Modificarea slab evidentă a poziției punctelor de trecere ale epruvetelor revenite secundar la 560°C, în funcție de condițiile tratamentelor de călire dublă, s-ar putea explica prin particularitățile cinetice, la această temperatură, ale fenomenului fragilității reversibile de revenire la oțelul ce ne-a servit ca obiect de experiență.

CONCLUZII

Rezultatele experimentale și analiza lor ne permit să stabilim următoarele concluzii :

1. Oțelul supraîncălzit din cauza unei căliri de la temperatură înaltă poate fi regenerat printr-o a doua călire, de la temperatura de recristalizare a austenitei inițial supraîncălzite (punctul „b" al lui Cernov).

Pentru oțelul care a servit ca material de cercetare în lucrarea de față, în cazul condițiilor tratamentului termic aplicat, punctul de recristalizare a austenitei inițial supraîncălzite este situat între 950 și 1000°C.

2. Austenitizarea secundară la temperatura de recristalizare determină coborîrea punctelor de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la cea cu aspect mixt ale oțelului susceptibilizat la fragilitatea reversibilă de revenire.

3. Procesele care determină fragilizarea oțelului și care au loc la temperatură înaltă, în domeniul austenitei, accentuează influența negativă a creșterii granulației asupra rezistenței de rupere fragilă a oțelului.

СКЛОННОСТЬ СТАЛИ К ОБРАТИМОЙ ОТПУСКНОЙ ХРУПКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВТОРНОЙ АУСТЕНИТИЗАЦИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Явление рекристаллизации аустенита в стали, предварительно закаленной от слишком высокой температуры, ведет к особому изменению аустенитного зерна в зависимости от температуры, при которой производится предварительный нагрев перед вторичной закалкой.

Процессы, приводящие сталь в состояние обратимой отпускной хрупкости, имеют частично место и при температурах выше точки Ac_3. Как известно, они развиваются на границах аустенитных зерен, образованных во время предварительного нагрева.

Так, можно предполагать, что изменение грануляции аустенитного зерна должно влиять на склонность стали к обратимой отпускной хрупкости — факт, между прочим, доказанный и некоторыми недавно опубликованными работами.

Следовательно, и изменение грануляции аустенитного зерна вследствие явления рекристаллизации (при температуре точки „b" Чернова) твердого раствора, устойчивого при высоких температурах, должно влиять на склонность конструкционной стали к обратимой отпускной хрупкости. Справедливость этой гипотезы была экспериментально проверена в настоящей работе.

В качестве экспериментального материала применялась конструкционная сталь со средним содержанием углерода и легированная хро-

мом, марганцем и кремнием. Образцы были подвергнуты двойной закалке: первичной от 1200°С и вторичной от 850°С и от 975°С (температура рекристаллизации аустенита).

После закалки образцы были, во-первых, подвергнуты отпуску при 700°С с выдержкой в течение одного часа, а затем охлаждены в воде. Сенсибилизирующий отпуск был проведен при 520, 560 и 600°С с последующим охлаждением в печи.

Для сравнения партия образцов была подвергнута простой закалке при 850°С. Образцы были отпущены при 700°С и охлаждены в воде.

Изменение склонности стали к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от температуры аустенитизации было исследовано на основе определения температуры перехода от поверхности волокнистого излома к поверхности смешанного излома ударных образцов, разрушенных при температурах выше и ниже нуля градусов. Температура испытания была установлена с помощью термопар, спаянных непосредственно на образцах, и использования для этого установки, описанной в статье.

На основе анализа экспериментальных данных было установлено следующее.

1. Для изученной стали точка рекристаллизации предварительно перегретого аустенита (точка „b" Чернова) в условиях примененной термической обработки находится в пределах 950—1000°С.

2. Вторичная (повторная) аустенитизация при температуре перекристаллизации определяет понижение точек перехода от поверхности волокнистого излома к поверхности смешанного излома стали, приведенной в состояние обратимой отпускной хрупкости.

3. Процессы, определяющие склонность стали к отпускной хрупкости, которые имеют место при высокой температуре в области аустенита, усиливают отрицательное влияние роста кристаллов на сопротивление стали к хрупкому разрушению.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Сопоставление кинетики распада аустенита при температуре 650°С в стали 37 ХН3А, предварительно нормально нагретой (сплошная линия) и сверхнагретой после нового нагревания при 900°С (пунктир). 1,2—нагревание со скоростью 2° С/мин; 3,4 — нагревание со скоростью 150—300°С/мин. [17]

Рис. 2. — Дилатометрическая кривая изученной стали.

Рис. 3. — Вид излома образцов, испытанных для определения температуры рекристаллизации аустенита. Температура первичной аустенитизации 1200°С. Температура вторичной аустенитизации: *a* — 850°С; *b* — 900°С; *c* — 950°С; *d* — 1000°С; *e* — 1050°С; *f* — 1100°С; *g* — 1150°С. × 3,7.

Рис. 4. — Микрография шкифа, вырезанного из образца, испытанного на ударную вязкость, аустенитизированного при 850°С на протяжении 15 минут, закаленного в масле и отпущенного при 700 и 520°С с охлаждением в печи после второго отпуска. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты на протяжении 4 минут при температуре 45—50°С. × 100.

Рис. 5. — Микрографии шкифов, вырезанных из образцов, испытанных для определения температуры рекристаллизации аустенита. Температура первичной аустенитизации 1200°С. Температура вторичной аустенитизации: *a* — 850°С; *b* — 900°С; *c* — 950°С; *d* — 1000°С; *e* — 1050°С; *f* — 1100°С; *g* — 1150°С. Отпуск при 500° *C* с охлаж-

дением в воде. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты на протяжении 4 минут при температуре 45—50°С. × 100.

Рис. 6. — Схема установки для измерения температуры. *G* — гальванометр; *R*— магазин сопротивления *i* — выключатель; t_1 — термостат с тающим льдом; t_2 — термостат со средой для подогрева (охлаждения) образцов; *e* — образец.

Рис. 7. — Изменение площади зернистого излома в зависимости от температуры испытания образцов, отпущенных на протяжении одного часа при 700°С и охлажденных в воде. *a* — закалка от 850°С; *b* — I закалка от 1200°С, II закалка от 850°С; *c* — I закалка от 1200°С, II закалка от 975°С.

Рис. 8. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 2 из таблицы 1.

Рис. 9. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 3 из таблицы 1.

Рис. 10. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 4 из таблицы 1.

Рис. 11. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 6 из таблицы 1.

Рис. 12. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 7 из таблицы 1.

Рис. 13. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 8 из таблицы 1.

Рис. 14. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 10 из таблицы 1.

Рис. 15. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 11 из таблицы 1.

Рис. 16. — Изменение площади зернистого излома (сплошная линия) и ударной вязкости (пунктир) в зависимости от температуры испытания образцов, подвергнутых термической обработке по режиму № 12 из таблицы 1.

Рис. 17. — Вид излома образцов, испытанных на ударную вязкость при различных температурах (термообработка указана в тексте). × 4. *a* — температура испытания 151,5°С, волокнистая структура 100 %; *b* — температура испытания 124,5°С, волокнистая структура 91 %; *c* — температура испытания 85°С, волокнистая структура 66 %; *d* — температура испытания 70° С, волокнистая структура 33 %; *e* — температура испытания 64°С, волокнистая стуктура 13 %.

Рис. 18. — Микрографии некоторых закаленных от 850°С в масле образцов, отпущенных при 700°С, а затем охлажденных в воде. × 250. *a* — травление 2 % раствором нитала; *b* — травление с 2 % водным раствором пикриновой кислоты при температуре 45—50°С на протяжении 3 минут.

Рис. 19. — Микрография некоторых закаленных от 850°С в масле образцов, первоначально отпущенных при 700°С с охлаждением в воде, а затем приведенных при: *a* — 600°С и *b* — 520°С в состояние отпускной хрупкости. Травление 2 % водным раствором пикриновой кислоты. Температура травления 45 — 50°С. Продолжительность травления 3 минуты. × 250.

Рис. 20. — Относительное положение точек перехода на кривых изменения площади волокнистого излома в зависимости от температуры испытания образцов, закаленных от 850°С и вторично отпущенных при: 1 — 600°С, 2 — 560°С, 3 — 520°С.

Рис. 21. — Отнсительное положение точек перехода на кривых изменения площади волокнистого излома в зависимости от температуры испытания образцов, закаленных второй раз от 850°С и вторично отпущенных при: 1 — 600°С, 2 — 560°С, 3 — 520 °С

Рис. 22. — Относительное положение точек перехода на кривых изменения площади волокнистого излома в зависимости от температуры испытания образцов,

закаленных второй раз от 975°C и вторично отпущенных при: 1— 600°C, 2 — 560°C, 3 — 520°C.

Рис. 23. — Относительное положение точек перехода на кривых изменения площади волокнистого излома в зависимости от температуры испытания образцов, отпущенных при 700°C с охлаждением в воде после следующего режима закалки: 1 — I закалка от 850°C; 2 — II закалка от 850°C; 3 — II закалка от 975°C.

Рис. 24. — Относительное положение точек перехода на кривых изменения площади волокнистого излома в зависимости от температуры испытания образцов, вторично отпущенных при 600°C с охлаждением в печи после следующего режима закалки: 1 — I закалка от 850°C; 2— II закалка от 850°C; 3 — II закалка от 975°C.

Рис. 25. — Относительное положение точек перехода на кривых изменения площади волокнистого излома в зависимости от температуры испытания образцов, вторично отпущенных при 560°C с охлаждением в печи после следующего режима закалки: 1 — I закалка от 850°C; 2 — II закалка от 850°C; 3 — II закалка от 975°C.

Рис. 26. — Относительное положение точек перехода на кривых изменения площади волокнистого излома в зависимости от температуры испытания образцов, вторично отпущенных при 520°C с охлаждением в печи после следующего режима закалки: 1 — I закалка от 850°C; 2 — II закалка от 850°C; 3 — II закалка от 975°C.

Рис. 27. — Зависимость положения температур перехода от режима аустенитизации.

I. Аустенитизация при 850°C в течение 15 минут; охлаждение в масле.

II. I аустенитизация при 1200° C в течение 1 часа, охлаждение в масле; II аустенитизация при 850°C в течение 15 минут, охлаждение в масле.

III. I аустенитизация при 1200°C в течение 1 часа, охлаждение в масле; II аустенитизация при 975°C в течение 15 минут, охлаждение в масле. 1 — вторичный отпуск при 600°C; 2 — вторичный отпуск при 560°C; 3— вторичный отпуск при 520°C.

DÉPENDANCE DE LA SUSCEPTIBILITÉ DE L'ACIER À LA FRAGILITÉ RÉVERSIBLE DE REVENU, DE LA TEMPÉRATURE D'AUSTÉNITISATION RÉPÉTÉE

RÉSUMÉ

Le phénomène de recristallisation de l'austénite dans l'acier dont la trempe initiale a été faite à une température trop élevée détermine une modification particulière de la granulation austénitique, fonction de la température d'austénitisation avant la trempe secondaire.

Les processus qui rendent l'acier susceptible de la fragilité réversible de revenu ont lieu, en partie, aussi bien à des températures supérieures à Ac_3. Ces processus se produisent, comme on le sait, aux joints des grains d'austénite, formés pendant le chauffage antérieur.

On peut donc admettre que la variation de la granulation austénitique influence la susceptibilité de l'acier à la fragilité réversible de revenu, fait prouvé, d'ailleurs, dans certains ouvrages publiés dernièrement.

Par conséquent, la modification de la granulation austénitique, par suite du phénomène de recristallisation de la solution solide stable aux températures élevées, doit, elle aussi, influencer la susceptibilité de l'acier de construction à la fragilité réversible de revenu. La validité de cette

hypothèse a été contrôlée expérimentalement dans l'ensemble des recherches exposées ici.

Le matériel expérimental utilisé a été un acier de construction, à teneur moyenne en carbone, allié au chrome, manganèse et silicium. Les éprouvettes ont subi une double trempe, la première à partir de 1 200°C, la seconde à partir de 850°C et de 975°C (température de recristallisation de l'austénite).

Après la trempe, le revenu des éprouvettes a lieu à 700°C une heure durant, puis elles sont refroidies à l'eau. Le revenu de sensibilisation a été effectué à 520, 560 et 600°C avec refroidissement ultérieur au four.

Pour la comparaison, on a soumis un lot d'éprouvettes à une trempe simple à partir de 850°C. Après revenu à 700°C, elles ont été refroidies à l'eau.

La variation de la susceptibilité de l'acier à la fragilité réversible de revenu, fonction de la température d'austénitisation, a été étudiée en raison de la détermination de la température de transition, de la surface de rupture à aspect fibreux à la surface de rupture à aspect mixte des éprouvettes de résilience, leur rupture ayant lieu à des températures diverses, supérieures et inférieures à zero degrés. La détermination de la température d'essai a été effectuée à l'aide de thermo-éléments, soudés sur les éprouvettes, par l'intermédiaire d'une installation décrite dans le texte roumain.

Les données expérimentales et leur analyse ont permis les conclusions suivantes :

1. Pour l'acier, qui a servi de matériel de recherche, lors de ce travail, le point de recristallisation de l'austénite (point „b" de Tchernov) initialement surchauffée, dans les conditions du traitement thermique appliqué, se trouve entre 950 et 1 000°C.

2. L'austénitisation secondaire, à la température de recristallisation, détermine une baisse des points de transition, de la surface de rupture à aspect fibreux à celle à aspect mixte, de l'acier rendu susceptible à la fragilité réversible de revenu.

3. Les processus qui déterminent l'état de fragilité de l'acier et qui ont lieu à haute température, dans le domaine de l'austénite, accentuent l'influence négative de l'augmentation de la granulation sur la capacité de résistance à la rupture fragile de l'acier.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Cinétique de la décomposition de l'austénite à la température de 650°C dans l'acier 37 HN3A chauffé normalement au préalable (traits pleins) et surchauffé (pointillé), après un nouveau chauffage à 900°C : *1,2.* chauffage à raison de 2°/min. ; *3,4.* chauffage à raison de 150 à 300°/min. [17].

Fig. 2. — Courbe dilatométrique de l'acier étudié.

Fig. 3. — Fractographies des éprouvettes ayant servi à déterminer la température de recristallisation de l'austénite. Température d'austénitisation primaire de 1 200°C ; austénitisation secondaire à : *a*) 850°C ; *b*) 900°C ; *c*) 950°C ; *d*) 1 000°C ; *e*) 1 050°C ; *f*) 1 100°C ; *g*) 1 150°C (gross. 3,7 ×).

Fig. 4. — Micrographie de l'échantillon d'une éprouvette de résilience, austénitisée à 850°C pendant 15 min., trempée dans l'huile et revenue à 700° et 520°C, puis refroidie au four, après le second revenu. Attaque pendant 4 min. à l'acide picrique en solution aqueuse à 2%, à la température de 40 à 50°C (gross. 100 ×).

Fig. 5. — Micrographies des échantillons pris sur les éprouvettes rompues afin de déterminer la température de recristallisation de l'austénite. Température d'austénitisation primaire : 1 200°C. Austénitisation secondaire à : *a*) 850°C ; *b*) 900°C ; *c*) 950°C ; *d*) 1 000°C ; *e*) 1 050°C ; *f*) 1 100°C ; *g*) 1 150°C. Revenu à 500°C, par refroidissement dans l'eau. Attaque pendant 4 min. à l'acide picrique en solution aqueuse à 2%, à la température de 45 à 50°C (gross. 100 ×).

Fig. 6. — Schéma de l'installation de mesure de la température. G = galvanomètre ; R = résistance à décades ; i = interrupteur ; t_1 = thermostate à glace en voie de fusion ; t_2 = = thermostate avec milieu de chauffage (ou refroidissement) de l'éprouvette ; e = éprouvette.

Fig. 7. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux, fonction de la température d'essai des éprouvettes revenues une heure à 700°C et refroidies dans l'eau : *a*) trempe à partir de 850°C ; *b*) première trempe à partir de 1 200°C ; seconde trempe à partir de 850°C ; *c*) première trempe à partir de 1 200°C ; seconde trempe à partir de 975°C.

Fig. 8. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 2 du tableau 1.

Fig. 9. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 3 du tableau 1.

Fig. 10. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 4 du tableau 1.

Fig. 11. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 6 du tableau 1.

Fig. 12. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 7 du tableau 1.

Fig. 13. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 8 du tableau 1.

Fig. 14. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 10 du tableau 1.

Fig. 15. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 11 du tableau 1.

Fig. 16. — Variation de l'aire de rupture à l'aspect granuleux (trait plein) et de la résilience (pointillé), fonction de la température d'essai des éprouvettes, soumises à un traitement thermique, suivant le régime no 12 du tableau 1.

Fig. 17. — Fractographies des éprouvettes de résilience, rompues à diverses températures d'essai (le traitement thermique est donné dans le texte). *a*) Température d'essai, 151,5°C ; structure fibreuse 100% ; *b*) température d'essai, 124,5°C ; structure fibreuse 91% ; *c*) température d'essai, 85°C ; structure fibreuse 66% ; *d*) température d'essai, 70°C ; structure fibreuse 33% ; *e*) température d'essai, 64°C ; structure fibreuse 13% (gross. 4 ×).

Fig. 18. — Micrographies de quelques échantillons trempés à 850°C dans l'huile, revenus à 700°C et refroidis ultérieurement dans l'eau. *a*) Attaque au nital à 2% ; *b*) attaque à l'acide picrique en solution aqueuse à 2%. Température d'attaque, 45 à 50°C ; durée, 3 min. (gross. 250 ×).

Fig. 19. — Micrographies de quelques échantillons trempés à partir de 850°C dans l'huile, revenus initialement à 700°C par refroidissement dans l'eau et rendus ensuite susceptibles à : *a*) 600°C et *b*) 520°C. Attaque à l'acide picrique en solution aqueuse à 2%. Température d'attaque, 45 à 50°C ; durée, 3 min. (gross. 250 ×).

Fig. 20. — Position relative des points de transition sur les courbes de variation de l'aire de rupture à l'aspect fibreux, fonction de la température d'essai des éprouvettes, trempées à partir de 850°, revenu secondaire à : 1. 600°C ; 2. 560°C ; 3. 520°C.

Fig. 21. — Position relative des points de transition sur les courbes de variation de l'aire de rupture à l'aspect fibreux, fonction de la température d'essai des éprouvettes, trempées une seconde fois à partir de 850° et revenu secondaire à : 1. 600°C ; 2. 560°C ; 3. 520°C.

Fig. 22. — Position relative des points de transition sur les courbes de variation de l'aire de rupture à l'aspect fibreux, fonction de la température d'essai des éprouvettes, trempées une seconde fois à partir de 975° et revenu secondaire à : 1. 600°C ; 2. 560°C ; 3. 520°C.

Fig. 23. — Position relative des points de transition sur les courbes de variation de l'aire de rupture à l'aspect fibreux, fonction de la température d'essai des éprouvettes, revenu à 700°; refroidissement dans l'eau, d'après le régime de trempe suivant : 1. 1ère trempe, à partir de 850°C; 2. 2e trempe, à partir de 850°C; 3. 2e trempe, à partir de 975°C.

Fig. 24. — Position relative des points de transition sur les courbes de variation de l'aire de rupture à l'aspect fibreux, fonction de la température d'essai des éprouvettes, revenu secondaire à 600°C; refroidissement au four, d'après le régime de trempe suivant : 1. 1ère trempe, à partir de 850°C; 2. 2e trempe, à partir de 850°C; 3. 2e trempe, à partir de 975°C.

Fig. 25. — Position relative des points de transition sur les courbes de variation de l'aire de rupture à l'aspect fibreux, fonction de la température d'essai des éprouvettes, revenu secondaire à 560°C; refroidissement au four, d'après le régime de trempe suivant : 1. 1ère trempe, à partir de 850°C; 2. 2e trempe, à partir de 850°C; 3. 2e trempe, à partir de 975°C.

Fig. 26. — Position relative des points de transition sur les courbes de variation de l'aire de rupture à l'aspect fibreux, fonction de la température d'essai des éprouvettes, revenu secondaire à 520°C; refroidissement au four, d'après le régime de trempe suivant : 1. 1ère trempe, à partir de 850°C; 2. 2e trempe, à partir de 850°C; 3. 2e trempe, à partir de 975°C.

Fig. 27. — Dépendance de la position des températures de transition du régime d'austénitisation :

I. austénitisation à 850°C, pendant 15 min., refroidissement à l'huile. II. Première austénitisation à 1 200°C, pendant 1 h; refroidissement à l'huile; seconde austénitisation à 850°C, pendant 15 min.; refroidissement à l'huile. III. Première austénitisation à 1 200°C, pendant 1 h; refroidissement à l'huile; seconde austénitisation à 975°C, pendant 15 min.; refroidissement à l'huile. 1. revenu secondaire à 600°C; 2. revenu secondaire à 560°C; 3. revenu secondaire à 520°C.

BIBLIOGRAFIE

1. Г. М. Курдюмов и Р. И. Энтин, *Отпускная хрупкость сталей.* Металлургиздат, 1944.
2. J. H. Hollomon, Transaction A. S. M., **36**, 473—542 (1946).
3. B. C. Woodfine, Journal Iron and Steel Institute, **173**, *3*, 229—240 (1953).
4. — Journal Iron and Steel Institute, **173**, *3*, 240—255 (1953).
5. С. Ф. Юрьев и З. И. Кусницина, Физика металлов и металловедение, **III**. выпуск 2, 282—291 (1956).
6. D. Mc Lean a. L. Northcoot, Journal Iron and Steel Institute **158**, 169—177 (1948).
7. L. D. Jaffe, Journal Iron and Steel Institute, **164**, 1—3 (1950).
8. В. С. Мескин, Металловедение и обработка металлов, 7, *24—35* (1956).
9. В. И. Архаров, ДАН СССР, **50**, 293 (1945).
10. В. И. Архаров, Труд Института физики металлов, УФАН 1946, выпуск 8.
11. В. И. Архаров и Н. Н. Скорняков, ДАН СССР, **89**, 841 (1953).
12. В. И. Архаров, С. И. Ивановская, М. И. Колесникова и Т. А. Фофанова, Физика металлов и металловедение. **II**, выпуск *1*, 57—65 (1956).
13. E. Maurer, O. H. Wilms, H. Kiessler, Stahl und Eisen, **62**, 81—89 şi 115—121 (1942).
14. A. Hurlich, Transaction A. S. M., **40**, 805—809 (1948).
15. И. Е. Конторович и Б. М. Вощедченко, Металловедение и обработка металлов, **5**, 19—24 (1956).
16. В. И. Архаров, *Кристаллография закалки стали.* Металлургиздат, 1954.
17. В. Д. Садовский, *Проблемы металловедения и термической обработки.* Машгиз, 31—52 (1956).
18. Б. Г. Сазонов, ДАН СССР, **93**, *5* (1953).
19. Л. В. Смирнов и В. Д. Садовский, în culegerea : *Проблемы металловедения и термической обработки.* Машгиз, 120—140 (1956).
20. В. Д. Садовский, К. А. Малышев и Б. Г. Сазонов, *Превращения при нагреве стали.* Металлургиздат, 1954.
21. R. Scott, Culegerea de articole traduse în limba rusă : *Методы измерения температуры*, ч. II. ИИЛ. Москва, 269—285 (1954).
22. A. Schulze, Culegerea de articole traduse în limba rusă : *Методы измерения температуры*, ч. II, ИИЛ. Москва, 286—329 (1954).

INFLUENȚA TRATAMENTULUI TERMIC ASUPRA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A TABLELOR SUBȚIRI DE OȚEL INOXIDABIL 20—9 CU TITAN *)

II. COROZIUNEA INTERCRISTALINĂ

DE

IRINA CORNEA și ȘTEFAN ZĂMÎRCĂ

Oțelurile austenitice, de tip 18-8 a căror rezistență chimică față de acțiunea diferitelor medii lichide de electroliți este foarte ridicată, pot suferi uneori distrugeri puternice provocate de o coroziune intercristalină. După cum se știe inoxidabilitatea acestor oțeluri se datorează în special adaosului mare de crom care le pasivizează. Încălzirea însă, în domeniul de temperatură 450—800°C a unui asemenea oțel, care ar conține peste 0,03%C poate provoca precipitarea unor carburi de crom, separate de obicei la limitele grăunților cristalini. Această precipitare se produce concomitent cu sărăcirea în crom a porțiunilor marginale ale grăunților de austenită, care în acest mod suferă o depasivizare, devenind astfel susceptibile de a fi corodate la o ulterioară imersiune în mediul corosiv. Această coroziune este cu atît mai periculoasă, cu cît ea avansează spre interiorul materialului printre cristale, provocînd dislocarea lor și uneori chiar o distrugere totală a rezistenței mecanice a metalului, cu toate că aspectul său exterior rămîne nealterat. Printre mijloacele metalurgice cele mai utilizate în vederea evitării coroziunii intercristaline, este și introducerea în aceste oțeluri a unor adaosuri de titan. Acest element, avînd o mai mare afinitate pentru carbon decît cromul, formează cu întreaga cantitate de carbon din aliaj carburi stabile care nu se dizolvă sensibil decît peste 1200°C. În modul acesta, este împiedicată sărăcirea în crom a austenitei și deci este evitată posibilitatea unei coroziuni intercristaline la o ulte-

*) Prima notă, făcînd parte din același studiu a fost publicată în Studii și cercetări de metalurgie, **III**, *1*, 19—32 (1958) și privește coroziunea oțelului respectiv în atmosferă la temperaturi înalte.

rioară încălzire a oţelului în domeniul critic de temperatură. În vederea eficacităţii acestui procedeu, cantitatea de titan introdusă în aliaj trebuie să fie aleasă potrivit relaţiei

$$Ti = 5\,(C\% - 0{,}03)$$

folosită în mod curent, deşi date mai noi [1] indică drept necesare cantităţi mai mari de titan

$$Ti = 7{,}5\ C\%$$

În prima parte [2] a prezentei lucrări, au fost arătate rezultatele cercetărilor noastre în vederea stabilirii efectului pe care tratamentul termic şi variaţia conţinutului de ferită îl au asupra rezistenţei oţelurilor austenitice la coroziunea în atmosferă, la temperaturi ridicate. În continuare, încercările a căror rezultate le prezentăm mai jos, au căutat să stabilească efectul aceloraşi factori asupra susceptibilităţii la coroziunea intercristalină. Reamintim că, materialul folosit în încercări a fost acelaşi cu cel utilizat şi în lucrarea precedentă, adică un oţel a cărui elaborare, laminare şi studiere au fost realizate în Centrul de cercetări metalurgice [3], şi care conţine

C = 0,12%	Si = 1,15%	Ni = 9,77%
Mn = 0,8%	Cr = 20,11%	Ti = 0,27%

Oţelul a fost laminat în tablă subţire de 0,95 mm, decapat, tratat termic conform schemei din tabela 1 din lucrarea citată [2], iar apoi din nou decapat. Structura iniţială a oţelului de austenită, ce conţine carburi de crom şi de titan precum şi o cantitate apreciabilă de ferită, se modifică în urma tratamentului de călire în sensul scăderii, o dată cu creşterea temperaturii de călire şi a duratei de menţinere la această temperatură, a conţinutului de ferită, pînă la totala ei dispariţie. Pentru a se putea mai uşor stabili influenţa tratamentului termic şi a conţinutului de ferită asupra susceptibilităţii la coroziunea intercristalină, a fost ales oţelul de compoziţia arătată mai sus şi care după cum se vede, este incomplet stabilizat cu titan (conţine 0,27% în loc de 0,45% cît ar trebui să aibă potrivit relaţiei date).

ÎNCERCĂRI EXPERIMENTALE

În cercetările noastre, am folosit probe de tablă avînd dimensiunile 100 × 30 mm, tratate termic conform schemei indicate în lucrarea precedentă, iar apoi sensibilizate la coroziune intercristalină printr-o menţinere, pentru fiecare tip de eşantion, timp de 30 minute, 3 ore şi 8 ore la temperatura de 650°C. Susceptibilitatea la coroziunea intercristalină a fost pusă în evidenţă prin fierbere, timp de 72 ore, într-o soluţie sulfo-cuprică conţinînd

13 g $CuSO_4$
47 cm^3 H_2SO_4
900 cm^3 H_2O

În cazurile în care plăcile s-au acoperit cu un strat fin de cupru sau cînd culoarea soluției a virat spre verde, ea a fost înlocuită cu soluție proaspătă. Încercarea eșantioanelor pentru a se determina măsura în care ele au fost corodate s-a făcut prin metode indicate în mod curent de standardele străine (în R.P.R. această încercare nu este standardizată). Toate aceste metode folosind determinări calitative, aprecierea rezultatelor este supusă subiectivității cercetătorului. Cu toate acestea, am considerat că rezultatele încercărilor sînt suficient de evidente pentru a putea fi luate în considerație. Au fost făcute două tipuri de determinări

a) la sunet,

b) la îndoire.

Avînd de experimentat asupra unor table foarte subțiri, o a treia metodă, cea de analiză microscopică, nu ne-a putut fi de folos pentru a se studia pătrunderea în adîncime a coroziunii intercristaline; cu ajutorul ei am putut doar pune în evidență apariția acesteia (fig. 1).

a) Încercările la sunet s-au efectuat lăsînd probele să cadă pe o placă de marmoră, de la 30 cm înălțime, pentru a se constata o eventuală atenuare a sunetului metalic. Pierderea sunetului metalic se explică printr-o corodare intercristalină, care duce la formarea printre grăunți a unui material de natură nemetalică.

Mai jos sînt redate rezultatele acestor încercări.

Rezultatul încercărilor la sunet ale probelor supuse unei coroziuni intercristaline*)

Proba	Sensibilizat timp de		
	30 min	3 h	8 h
1*A*	−	+	+
1*B*	−	+	+
1*C*	−	+	+
1*D*	−	+	+
2*A*	−	+ ÷ + +	+
2*B*	−	+ +	+
2*C*	−	+ +	+
2*D*	−	+ +	+ ÷ + +
3*A*	−	+ +	+ ÷ + +
3*B*	−	+ + ÷ + + +	+ +
3*C*	+	+ + +	+ + ÷ + + +
3*D*	+	+ + + +	+ + ÷ + + +

*) − sunetul metalic păstrat,
+ sunetul metalic slab atenuat,
+ + sunetul metalic atenuat,
+ + + sunetul metalic mult atenuat,
+ + + + sunetul metalic inexistent.

Prin observarea datelor trecute în această tabelă se constată următoarele:

1. Sensibilizarea timp de trei ore este cea mai eficace, ea punînd cel mai bine în evidență susceptibilitatea la coroziunea intercristalină. Încălzirea în domeniul critic de temperatură, la 650°C, timp de 30 minute, este probabil insuficientă pentru a duce la o separare accentuată a carbu-

rilor de crom, iar sensibilizarea timp de 8 ore favorizează omogenizarea conținutului în crom al grăunților de austenită [4], fapt care reduce mult din posibilitatea unei coroziuni intercristaline.

2. Pentru eșantioanele revenite cu același timp de menținere și în special pentru cele revenite timp de 3 ore se observă dispariția sunetului metalic pe măsura în care tratamentul termic anterior (călirea) a fost mai brutal (temperatură mai ridicată și timpi de menținere mai lungi).

b) Îndoirea epruvetelor s-a făcut pînă la un unghi de 90° în jurul unui dorn metalic, cu raza de curbură 2 mm [5]. Un material stabilizat față de coroziunea intercristalină nu trebuie să se fisureze la această încercare. În cazul nostru, eșantioanele sensibilizate timp de 30 minute, s-au fisurat foarte puțin, iar celelalte, în special cele revenite timp de 3 ore au prezentat o fisurare apreciabilă.

Fisurile fiind în general destul de fine, observarea lor cu ochiul liber a fost dificilă, exceptînd epruvetele sensibilizate timp de 3 ore. Mai jos sînt prezentate fotografiile obținute la mărirea de 20 × asupra porțiunilor îndoite a tablelor (fig. 2, 3, 4).

Sînt prezentate doar fotografiile considerate ca mai reprezentative pentru efectul condițiilor de tratament termic, asupra variației gradului de fisurare.

Prin observarea fotografiilor de mai sus, se pot face în ceea ce privește variația gradului de fisurare, constatări identice celor făcute anterior în legătură cu pierderea sunetului metalic al probelor.

Încercările făcute concordă în a demonstra, că pe măsură ce crește temperatura de călire, sau pe măsură ce timpul de menținere la o aceeași temperatură de călire este mai lung, crește și susceptibilitatea față de coroziunea intercristalină.

Astfel probele călite cel mai brutal (de la 1150°C după o menținere de 40 min) au prezentat pierderea totală a sunetului metalic cît și fisurarea cea mai puternică. În schimb cele călite de la 1050°C cu menținere de 10 minute și-au păstrat aproape nealterat sunetul metalic și prezintă o fisurare foarte slabă.

Cauza acestui fenomen trebuie găsită în efectul de modificare structurală pe care tratamentul termic îl exercită asupra aliajului considerat.

Modificările structurale survenite în urma tratamentului de călire care variază cu parametrii acestuia și pot fi luate în considerație sînt

a) Îndepărtarea ecruisajului provenit de la laminare.
b) Dizolvarea carburilor de titan.
c) Creșterea grăunților de austenită.
d) Micșorarea conținutului de ferită prin dizolvarea ei în austenită.

Vom analiza pe rînd fiecare dintre aceste efecte ale tratamentului termic pentru a putea stabili mai bine cauza principală a fenomenului de creștere a susceptibilității la coroziune intercristalină remarcat mai sus.

a) Îndepărtarea ecruisajului provenit prin laminare, îndepărtare care se realizează în condiții cu atît mai favorabile cu cît temperatura și durata tratamentului termic au fost mai mari, ar trebui să aibă un efect

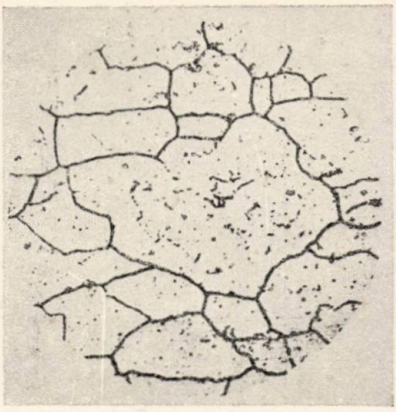


Fig. 1. — Microstructura unui eşantion călit de la 1150°C cu menţinere 20 min, apoi sensibilizat la 650°C timp de 3 ore şi fiert în soluţie sulfo-cuprică 72 ore. Atac : acid picric × 500.

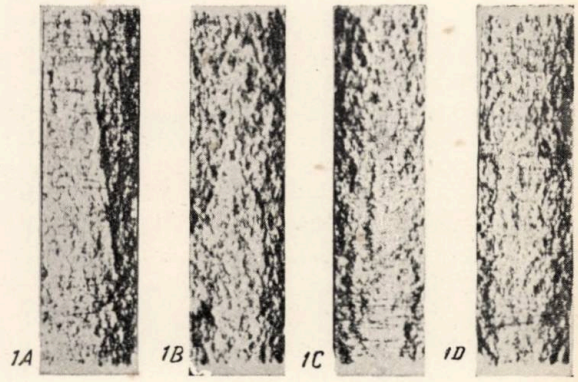


Fig. 2. — Aspectul fisurării la îndoire a probelor corodate intercristalin, după o sensibilizare de 3 ore la 650°C × 20.

1*A* călire de la 1050°C după o menţinere de 10 min
1*B* călire de la 1050°C după o menţinere de 20 min
1*C* călire de la 1050°C după o menţinere de 30 min
1*D* călire de la 1050°C după o menţinere de 40 min

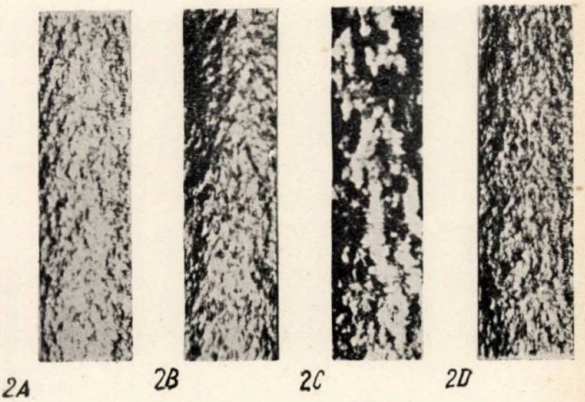


Fig. 3. — Aspectul fisurării la îndoire a probelor corodate intercristalin, după o sensibilizare de 3 ore la 650°C × 20.

2*A* călire de la 1100°C după o menţinere de 10 min
2*B* călire de la 1100°C după o menţinere de 20 min
2*C* călire de la 1100°C după o menţinere de 30 min
2*D* călire de la 1100°C după o menţinere de 40 min

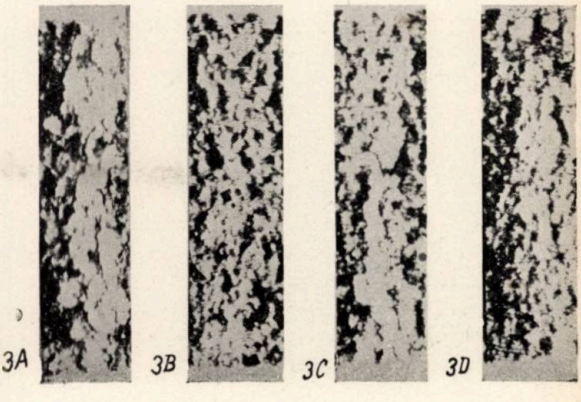


Fig. 4. — Aspectul fisurării la îndoire a probelor corodate intercristalin, după o sensibilizare de 3 ore la 650°C × 20.

3*A* călire de la 1150°C după o menţinere de 10 min
3*B* călire de la 1150°C după o menţinere de 20 min
3*C* călire de la 1150°C după o menţinere de 30 min
3*D* călire de la 1150°C după o menţinere de 40 min

invers celui remarcat, deoarece este știut că un material se corodează mai puternic în stare ecruisată.

b) Numeroși cercetători [6], [7] au arătat că solubilitatea carburilor de titan în austenită crește la temperaturi ridicate, fapt care duce la eliberarea carbonului și prin aceasta la posibilitatea unei precipitări ulterioare a carburilor de crom în cazul încălzirii oțelului între 450—700°C. Coroziunea intercristalină poate în acest mod să apară chiar în cazurile unor oțeluri complet stabilizate cu titan. Potrivit însă unor date publicate [8], între temperaturile de 1050—1150°C, titanul conținut în carburi, nitruri și oxizi trece doar în proporție de 5% în austenită ; ca atare acest fenomen nu este deci în situația de a ne lămuri puternica variație a susceptibilității la coroziune intercristalină, cu temperatura de tratament termic.

c) Creșterea grăunților de austenită poate fi considerată în schimb, un factor care ar putea influența variația coroziunii [9]. O dată cu temperatura și durata călirii cresc și grăunții de austenită, iar mărirea lor însemnează o ușurare a pătrunderii spre interiorul materialului a coroziunii intercristaline. În cazul nostru însă, creșterea grăunților, deși este observabilă, nu este suficient de accentuată pentru a justifica scăderea pronunțată a rezistenței la coroziune.

d) Luînd în considerare cel de-al patrulea factor, vom observa că există o legătură pronunțată între scăderea conținutului de ferită și creșterea susceptibilității la coroziune intercristalină. Se constată că acesta este singurul parametru a cărui variație produce o schimbare asemănătoare și în ceea ce privește rezistența chimică a materialului. Considerăm deci că acest fapt ne îndreptățește să afirmăm nu numai că prezența feritei nu afectează rezistența oțelului față de coroziunea intercristalină [10], ci dimpotrivă ea constituie un factor de creștere a acestei rezistențe. Datele obținute vin să confirme indicațiile date de alți autori [11] în ceea ce privește rezistența mărită la coroziunea intercristalină a oțelurilor din clasa austenito-feritică, în comparație cu cele pur austenitice. După părerea noastră, cea mai plauzibilă explicație a acestui fenomen este următoarea : în timpul tratamentului la temperaturi ridicate, carbonul tinde să se concentreze la limita dintre faze, deci și în rosturile dintre ferită și austenită. După aceea în timpul revenirii la 650°C el precipită sub formă de carburi tocmai în aceste locuri. Deoarece ferita nu se prezintă sub forma unei rețele continui și deoarece lungimea totală a rosturilor dintre cristale este mai mare decît în cazul unui oțel pur austenitic, carburile precipitate nu sînt nici înlănțuite continuu și nici atît de dese ca în cazul oțelului austenitic. Din această pricină sărăcirea în crom a limitelor grăunților este redusă iar coroziunea intercristalină avansează mai anevoie.

Această explicație a fost dată parțial de G i l m a n pentru oțelurile austenito-feritice [12].

În concluzie experiențele noastre au arătat următoarele :

1) Parametrii tratamentului termic, acționînd asupra conținutului de ferită, influențează coroziunea intercristalină în sensul măririi acesteia cu ridicarea temperaturii de călire și creșterea duratei de menținere la această temperatură.

2) Prezența feritei în oțelurile de tip austenitic micșorează susceptibilitatea acestora la coroziunea intercristalină.

3) Din punct de vedere practic pentru oțelurile din clasa celui studiat de noi și laminate în table subțiri, prezentînd o ecruisare puternică sînt de recomandat călîri de la 1050°C, maximum 1100°C cu durata de menținere de aproximativ 20 de minute.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИЙНУЮ СТОЙКОСТЬ ЖЕСТИ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 20—9 С ТИТАНОМ

II. МЕЖКРИСТАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей статье даются результаты проведенных авторами опытов по установлению влияния термической обработки и некоторых ее параметров (температура и продолжительность выдержки при данной температуре) на межкристальную коррозию в аустенитных сталях, легированных с 20% Cr, 9% Ni и титаном.

Использованные образцы были закалены при 1050, 1100 и 1150°C после 10, 20, 30 и 40 минут выдержки при этих температурах. Тем самым изменилось содержание феррита в микроструктуре образцов. Определение межкристальной коррозии было проделано после сенсибилизации образцов при 650°C на протяжении 30 минут, 3 и 8 часов, кипячением в кислом растворе медного купороса на протяжении 72 часов. Проверка степени коррозии была осуществлена путем определения степени потери металлического звука и степени растрескивания образцов, согнутых под прямым углом.

Опыты авторов показали, что присутствие феррита в аустенитных сталях уменьшает их склонность к межкристальной коррозии. Эта склонность растет с ростом температуры термической обработки и с увеличением продолжительности выдержки при данной температуре. С практической точки зрения, для сталей изученного авторами класса, которые подвергались прокатке для получения жести и которые претерпевали сильный наклеп, рекомендуются закалки от 1050, максимум 1100°C с продолжительностью выдержки приблизительно 20 минут.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура образца, закаленного с 1 150°C после 20-минутной выдержки с последующей сенсибилизацией при 650°C на протяжении 3 часов и продержанного 72 часа в кипящем кислом растворе медного купороса. Травление пикриновой кислотой. × 500.

Рис. 2. — Вид трещин, появившихся при сгибании под прямым углом межкристально коррозированных образцов после 3 часовой сенсибилизации при 650°С. × 20. 1 *A* — закалка с 1050°С после 10-минутной выдержки; 1 *B* — закалка с 1050°С после 20-минутной выдержки; 1 *C* — закалка с 1050°С после 30-минутной выдержки; 1 *D* — закалка с 1050°С после 40-минутной выдержки.

Рис. 3. — То же. 2 *A* — закалка с 1100°С после 10-минутной выдержки; 2 *B* — закалка с 1100°С после 20-минутной выдержки; 2 *C* — закалка с 1100°С после 30-минутной выдержки; 2 *D* — закалка с 1100°С после 40-минутой выдержки.

Рис. 4. — То же. 3 *A* — закалка с 1150°С после 10-минутой выдержки; 3 *B* — закалка с 1150°С после 20-минутой выдержки; 3 *C* — закалка с 1150°С после 30-минутной выдержки; 3 *D* — закалка с 1150°С после 40-минутной выдержки.

INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES TÔLES MINCES EN ACIER INOXYDABLE 20—9 AU TITANE

II. LA CORROSION INTERCRISTALLINE

RÉSUMÉ

Le présent travail expose les résultats des essais faits par les auteurs pour déterminer l'influence du traitement thermique et de ses principaux paramètres (température et durée du traitement à cette température) sur la corrosion intercristalline des aciers austénitiques, alliés à 20% de Cr, 9% de Ni et au titane.

Les éprouvettes utilisées ont été trempées à 1 050°, 1 100° et 1 150°C après avoir été maintenues 10, 20, 30 et 40 min. à ces températures. La microstructure des échantillons a présenté, de cette façon, des variations en ce qui concerne la quantité de ferrite. La détermination de la corrosion intercristalline a été faite, après une sensibilisation des échantillons à 650°C pendant 30 min., 3 h et 8 h, par une ébullition de 72 h dans une solution sulfo-cuprique. La corrosion a été déterminée par le degré de perte du son métallique et par celui de fissuration des échantillons pliés à 90°.

Les expériences des auteurs ont prouvé que la présence de la ferrite dans les aciers austénitiques diminue la susceptibilité à la corrosion intercristalline de ces derniers. Cette susceptibilité croît avec la température du traitement thermique et avec la durée du traitement à cette même température. Au point de vue pratique, il est recommandable de soumettre les aciers de la classe étudiée par les auteurs et laminés en tôles minces, fortement écrouies, à des trempes à 1 050°, tout au plus 1 100°, pendant environ 20 min.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure d'un échantillon, trempé de 1 150° avec 20 min. de maintien, puis sensibilisé à 650°C pendant 3 heures et soumis, 72 heures durant, à l'ébullition dans une solution sulfo-cuprique. Attaque : acide picrique ; gross. 500.

Fig. 2. — Aspect de la fissuration au pliage des échantillons soumis à la corrosion intercristalline, après une sensibilisation de 3 heures à 650°. Gross. 20.

1*A*. Trempe à 1 050°, après une durée de maintien de 10 min.; 1*B*. trempe à 1 050°, après une durée de maintien de 20 min.; 1*C*. trempe à 1 050°, après une durée de maintien de 30 min.; 1*D*. trempe à 1 050° après une durée de maintien de 40 min.

Fig. 3. — Méme explication que pour la figure 2 *A*. Trempe à 1 100°, après une durée de maintien de 10 min.; 2*B*. trempe à 1 100°, après une durée de maintien de 20 min.; 2*C*. trempe à 1 100°, après une durée de maintien de 30 min.; 2*D*. trempe à 1 100° après une durée de maintien de 40 min.

Fig. 4. — Méme explication que pour la figure 3 *A*. Trempe à 1 150°, après une durée de maintien de 10 min.; 3*B*. trempe à 1 150°, après une durée de maintien de 20 min.; 3 *C*. trempe à 1 150°, après une durée de maintien de 30 min.; 3 *D*. trempe à 1 150°, après une durée de maintien de 40 min.

BIBLIOGRAFIE

1. I. C. J. Heeley, A. T. Little, Journal of the Iron and Steel Institute, **3**, 241 (1956).
2. I. Cornea, St. Zămîrcă, Studii şi cercetări de metalurgie, **III**, *1*, 19 (1958).
3. E. Micuţescu, S. Bercu, R. Fischgold, I. Drăgan, Studii şi cercetări de metalurgie, **I**, *2*, 339 (1956).
4. L. Colombier, J. Hochmann, *Acieres inoxidables, aciers réfractaires*. Dunod, Paris, 1955, 166.
5. *** Stahl u. Eisen Prüfblatt, aprilie 1875—53 (1953)
6. Fontana, Ind. Eng. Chem. *10*, 101 (1949).
7. Ф. И. Астров, В. Н. Бирюкова, Вестник Машиностроения, *9*, 61 (1953).
8. K. Bungardt, G. Lennartz, Arch. für das Eisen hüttenwesen, *2*, 127 (1956).
9. А. Левин, *Межкристалитная коррозия сплавов подверженных старению* in *Исследования по коррозии металлов*, *1*, 166 (1951).
10. R. Pospisil, R. Stefec, Hutnicke histy, **XI**, *4*, 218 (1956).
11. R. Scherer, G. Riedrich, H. Hoch. Arch. für das Eisenhüttenwesen, **13**, *40*, 53 (1939).
12. Gilman, Pun Kien, Koh, Lmeskal Trans. A.S.M., 1371 (1948).

INFLUENȚA MAGNEZIULUI ASUPRA CONTRACȚIEI FONTELOR

DE

L. SOFRONI, R.P. TODOROV și G.I. KOȘOVNIK *)

Din practica turnării pieselor din fontă cu grafit nodular, precum și din numeroase cercetări, se știe că unul din efectele cele mai importante ale tratării fontei cenușii lichide cu magneziu, în afară de obținerea grafitului în formă nodulară, constă și în mărirea bruscă a volumului de retasuri și a dilatării inițiale ale fontei. Concomitent se mărește și retasura de suprafață (suptura), care se constată ușor la piesele masive, cu suprafețe plane [1], [2].

Acest fapt a condus ca să se renunțe la folosirea unei tehnologii obișnuite pentru piesele turnate din această fontă și să se treacă la proiectarea unei noi tehnologii, care încă nu este pusă la punct. De sigur, pentru aceasta este necesară cunoașterea științifică a fenomenelor de contracție ce au loc la fontele tratate cu magneziu.

În privința volumului mare de retasuri la fontele cu grafit nodular, a dilatării inițiale dezvoltate, precum și a supturilor corespunzătoare, există diferite păreri. În acest sens s-a arătat [1] că, după părerea autorilor, cauza principală a volumului mare de retasuri constă în gradul de grafitizare mic la fontele tratate cu magneziu, în timpul solidificării fontei lichide.

Dilatarea inițială mare la o fontă poate fi explicată în primul rînd prin procesul de grafitizare datorită descompunerii cementitei, în timpul transformării eutectice și mai ales la temperaturi subeutectice.

Ceilalți factori, care ar putea influența asupra dilatării inițiale (cristalizarea grafitului din faza lichidă și conținutul de gaze), nu pot avea o influență prea însemnată. Într-adevăr, dacă separarea grafitului din faza lichidă ar determina valoarea dilatării inițiale, ar însemna că la fonta cu grafit nodular unde această dilatare este de 2—6 ori mai mare decît la

*) La experiențe a participat și C. Cosneanu.

fonta cenuşie iniţială, gradul de grafitizare în faza lichidă să fie cel puţin de atîtea ori mai mare, ceea ce nu corespunde de loc realităţii. Se ştie că tratarea fontei cu magneziu duce la micşorarea cantităţii de grafit în comparaţie cu fonta iniţială.

În ceea ce priveşte conţinutul de gaze, în fontele cenuşii obişnuite el este cu mult mai mic decît la oţeluri, iar în fontele tratate cu magneziu, el este şi mai mic.

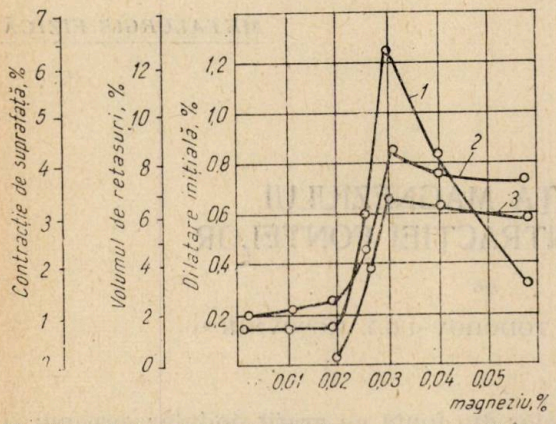


Fig. 1. — Influenţa magneziului asupra proprietăţilor de contracţie ale fontei.

1 — Dilatarea iniţială, % ; *2* — volumul de retasuri, % ; *3* — contracţia de suprafaţă, %.

Pentru a cunoaşte care este influenţa gazelor asupra dilatării iniţiale, s-au elaborat o serie de şarje de oţel OT 35 în cuptorul cu inducţie de 35 kg cu căptuşeală acidă şi în cuptorul cu arc cu căptuşeală bazică, oţelurile fiind calmate şi necalmate, în unele suflîndu-se azot printr-un tub de cuarţ de diametru 10 mm, oţeluri saturate cu oxigen (prin adăugarea de arsură), oţeluri saturate cu hidrogen (prin adăugarea de apă). Rezultatele arată (tabela 1) că prin saturarea oţelului cu oxigen şi mai ales cu hidrogen, precum şi la oţelul necalmat, se observă o dilatare iniţială neînsemnată (pînă la 0,9%); cu creşterea saturaţiei în oxigen şi mai ales în hidrogen, contracţia anteperlitică se micşorează într-o măsură apreciabilă, ceea ce duce la micşorarea contracţiei totale a oţelului (v. tabela 1). Suflarea cu azot a dus la o oarecare mărire a contracţiei anteperlitice ceea ce se poate explica prin degazarea oţelului în timpul tratării acestuia cu azot. De remarcat că oţelurile carbon calmate (OT 45, 50, 60), care s-au studiat în număr considerabil în funcţie de conţinutul de carbon şi temperatura de turnare nu au arătat nici o dilatare iniţială. Întrucît la oţeluri nu poate fi vorba de o grafitizare, rezultă că conţinutul de gaze nu are o influenţă mare asupra dilatării iniţiale. Acelaşi lucru se poate spune şi despre fontă.

Tabela 1

Nr. şarjei	Oţelul	Dilatarea iniţială %	Contracţia anteperlitică %	Contracţia totală %
1	Calmat	0,	1,40	2,48
2	necalmat	0,020	1,15	2,07
3	suflat cu azot 3 min	0,0	1,50	2,40
4	cu adaos de 4% arsură	0,04	1,14	2,08
5	cu adaos de apă 0,5%	0,090	1,03	1,98

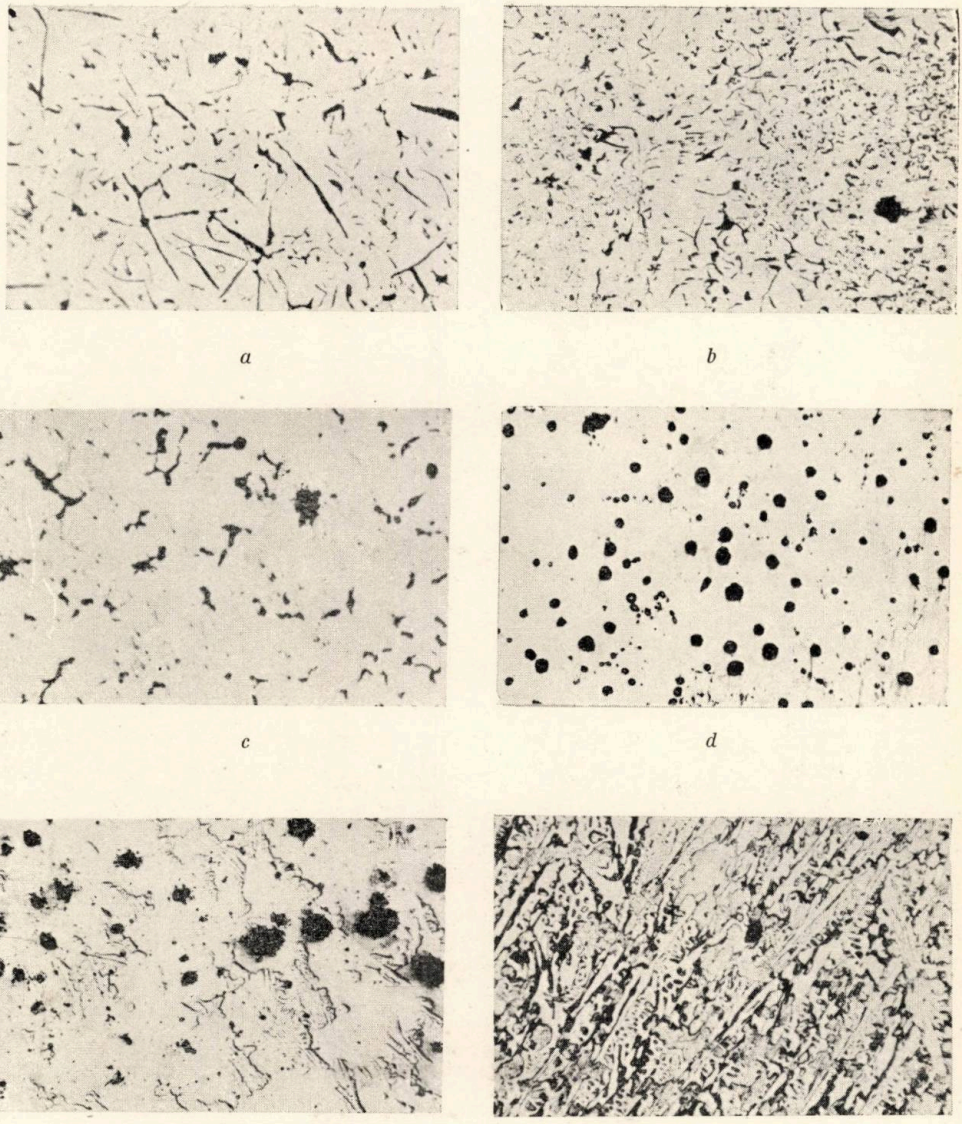


Fig. 2. — Variația structurii fontei cenușii în funcție de conținutul de magneziu.
a — fontă inițială; *b* — 0,019 % Mg; *c* — 0,026 % Mg, *d* — 0,030 % Mg; *e* — 0,050 % Mg; *f* — 0,067 % Mg.

De sigur, dacă s-ar putea determina ce procent din grafitul total se separă în timpul transformării eutectice și ce procent se separă la temperaturi inferioare, atunci problema s-ar simplifica foarte mult. Din păcate, o astfel de determinare practic nu se poate efectua.

În sprijinul celor de mai sus s-au studiat proprietățile de contracție la fonte și aliaje sintetice - Fe - C, Fe - C - Si, Ni - C, Ni - C - Si, Co - C, tratate și netratate cu magneziu. Topirea aliajelor sintetice și a fontelor s-a făcut în aceleași cuptoare ca și topirea oțelului. Contracția liniară liberă s-a studiat pe probe de 30 × 30 × 150 mm și 25 × 30 × 300 mm, iar volumul de retasuri pe probe conice : diametrul mare de 75 mm, și înălțimea de 100 mm, diametrul alimentatorului de 20 mm. Probele conice au fost turnate cu vîrful în jos în forme uscate sau în miezuri. Contracția de suprafață s-a măsurat prin umplerea ei cu nisip uscat, folosind probe de 100 × 100 × 100 și 65 × 65 × 150 mm.

Pentru obținerea aliajelor Fe-C s-a pornit de la un oțel moale, carburarea făcîndu-se cu cocs de petrol. În cazul aliajelor Fe-C-Si, siliciul s-a introdus sub formă de siliciu metalic (Krl, după GOST 2169-43). Aliajele Ni-C și Ni-C-Si s-au obținut prin topirea nichelului electrolitic, carburarea și adăugarea siliciului făcîndu-se în aceleași condiții ca și la aliajele sintetice Fe-C-Si. Temperatura s-a măsurat cu un termocuplu Pt-PtRh, iar curbele de răcire s-au înscris cu ajutorul unui potențiometru autoînregistrator. Tratarea aliajelor cu magneziu (0,35%) s-a făcut în oală.

Proprietățile de contracție ale fontei tratate cu magneziu variază în funcție de conținutul remanent de magneziu în fontă. În general, în practică interesează dacă conținutul remanent de magneziu în fontă este mai mare de 0,04%, cînd la fontele obișnuite grafitul devine integral nodular. Variației conținutului de magneziu peste 0,04% (în mod obișnuit pînă la 0,12%) nu i se acordă prea multă atenție. În realitate însă, creșterea conținutului remanent de magneziu în fontă duce la schimbarea sensibilă a proprietăților de contracție în fontă.

În tabela 2 și figura 1 este arătată influența conținutului de magneziu (găsindu-se în zona limitelor lui inferioare) asupra contracției fontei cenușii, temperatura fontei la tratarea cu magneziu — 1380°C, iar la turnare — 1280°—1300°C. Variația conținutului de magneziu s-a obținut prin adăugarea unei cantități tot mai mari de magneziu (0,4, 0,5, 0,6, și 0,7%).

Tabela 2

Conținutul de magneziu %	Dilatarea inițială %	Volumul de retasuri %	Contracția de suprafață (supturi), %	Structura în figura
0	0,15	2,0	0	2*a*
0,01	0,13	2,2	0	—
0,019	0,16	0,06	0	2*b*
0,026	0,60	4,50	2	2*c*
0,030	1,22	8,20	3,3	2*d*
0,050	0,80	7,80	3,1	2*e*
0,067	0,30	7,60	2,9	2*f*

Din tabela 2 şi figura 1 se vede că proprietăţile de contracţie (volumul de retasuri, dilatarea iniţială şi contracţia de suprafaţă) se măresc brusc începînd cu conţinuturi de magneziu cuprinse între 0,02—0,03% ; mai sus de 0,03% Mg dilatarea iniţială scade intensiv, în timp ce volumul de retasuri şi contracţia de suprafaţă se schimbă puţin. Urmărind variaţia structurii în funcţie de conţinutul de magneziu (fig. 2*a* pînă la *f*), se vede că valorile maxime ale proprietăţilor de contracţie corespund cazului cînd grafitul devine complet nodular (fig. 2*d*). Creşterea în continuare a conţinutului de magneziu duce la mărirea cantităţii de cementită liberă din structură (fig. 2 *e*—*f*). Cu alte cuvinte, magneziul influenţează asupra proprietăţilor de contracţie ale fontei în primul rînd prin schimbarea formei grafitului şi a structurii masei metalice de bază. Magneziul singur este foarte puţin probabil să aibă vreo influenţă asupra contracţiei, deoarece conţinutul lui este neînsemnat. Aceasta se vede mai ales în cazul fontelor albe tratate cu magneziu, care deşi conţin în mod obişnuit magneziu mai mult decît fontele cu grafit nodular, cu ruptură cenuşie, prezintă totuşi proprietăţi de contracţie identice cu fontele albe, netratate cu magneziu. De aici se poate trage concluzia că grafitul nodular este cauza diferenţei mari, în ceea ce priveşte contracţia dintre fonta cenuşie şi fonta cu grafit nodular şi că acest grafit se formează altfel, în alte condiţii, căci în caz contrar valorile proprietăţilor de contracţie ar fi fost aceleaşi ca şi în cazul fontelor cu grafit lamelar.

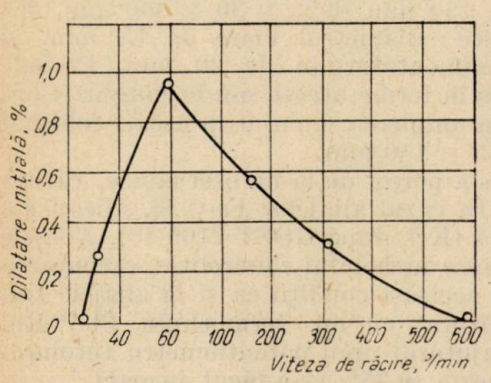


Fig. 3. — Influenţa vitezei de răcire asupra dilatării iniţiale a fontei tratate cu magneziu (0,05% Mg).

Faptul că dilatarea iniţială se micşorează odată cu creşterea cantităţii de cementită liberă în structură (vezi fig. 1 şi fig. 2 *a*—*f*) arată că însăşi gradul de grafitizare (cantitatea de grafit nodular, deci structura) este acela care o determină. Aceasta se vede şi din tabela 3 şi figura 3, unde se arată influenţa vitezei de răcire (deci a structurii) asupra dilatării iniţiale a fontei tratate cu magneziu. Vitezele diferite de răcire a probelor s-au obţinut prin încălzirea formelor la temperaturi diferite şi s-au calculat pe baza curbelor de răcire înregistrate. Deşi grafitul este nodular în toate cazurile, dilatarea iniţială variază în funcţie de cantitatea de grafit şi deci de structură.

De sigur că şi volumul de retasuri variază în funcţie de viteza de răcire ceea ce se poate vedea din aspectul secţiunilor a două probe de contracţie, una răcită în forma de nisip (fig. 4*a*), iar alta răcită încet odată cu cuptorul (fig. 4*b*).

Analog vitezei de răcire influenţează şi conţinutul de siliciu (fig. 5 şi tabela 4). Se vede că în funcţie de structură dilatarea variază cu creş-

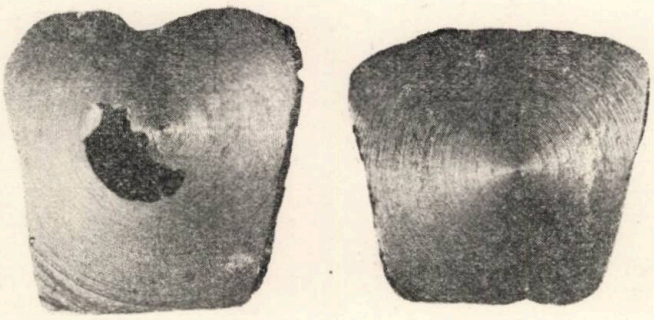


Fig. 4. — Secțiunea probei de contracție răcită în formă (*a*) și în cuptor (*b*).

terea conținutului de siliciu atingînd valoarea maximă în cazul structurii ferito-perlitice. Același lucru s-a găsit și în cazul volumului de retasuri [2].

Tabela 3

Viteza de răcire °C/min	Dilatarea inițială %	Structura
5	0	grafit nodular + ferită + perlită
10	0,27	,,
35	0,98	grafit nodular + perlită + ferită
150	0,58	,,
300	0,26	grafit nodular + cementită + perlită
600	0	ledeburită

Compoziția chimică a fontei : 3,56% C, 3,20 % Si, 0,55% Mn, 0,12 %P, 0,02% S și 0,05% Mg.

Din cele de mai sus reiese că nu forma nodulară a grafitului și nici cantitatea totală de grafit (sub formă nodulară) determină valoarea dilatării inițiale și a volumului de retasuri, ci probabil acea cantitate de grafit care se separă în stare solidă, prin descompunerea cementitei ; așa

Tabela 4

C %	Si %	C + 1/3 (Si + P) %	Mg %	Dilatarea inițială, probe 65 × 65 × 150 mm %	Structura
3,45	1,02	3,81	0,040	0,00	ledeburită
3,42	2,00	4,12	0,042	0,12	ledeburită + perlită
3,38	2,82	4,34	0,043	0,26	,, ,,
3,29	3,34	4,45	0,041	0,60	perlită + ferită + grafit nodular
3,34	3,52	4,54	0,040	0,82	,, ,, ,,
3,29	4,21	4,72	0,042	0,65	ferită + perlită + grafit nodular
3,27	5,01	5,10	0,039	0,22	ferită + grafit nodular
3,24	5,50	5,10	0,042	0,10	,, ,, ,,

se explică de ce fontele hipereutectice (5,5% Si) au o dilatare inițială mai mică decît fontele hipoeutectice, deși cantitatea de grafit este mai mare la primele. Pe de altă parte, în condițiile de subrăcire care duc la separarea grafitului în stare solidă se dezvoltă forme nodulare ale grafitului.

Același lucru se poate spune și despre fontele răcite încet (vezi tabela 3).

Așadar, cînd vorbim despre tendința fontei cu grafit nodular de a solidifica cu un volum mare de retasuri și cu o dilatare inițială importantă, avem în vedere condițiile obișnuite practice de compoziție chimică a fontei și viteză de răcire (în forme de nisip) ; în alte condiții, această tendință de formare a retasurilor poate varia în limite destul de largi.

În consecință, rolul magneziului constă în a crea condițiile de separare a grafitului în stare solidă, cantitatea de grafit depinzînd de viteza de răcire și compoziția chimică.

Pentru a explica mai bine legătura dintre proprietățile de contracție (volumul mare de retasuri și dilatarea inițială accentuată), foarte caracteristice pentru fonta cu grafit nodular, și procesul de grafitizare deosebit în aceste fonte (gradul mare de grafitizare în stare solidă datorită descompunerii cementitei) s-au studiat din acest punct de vedere aliajele sintetice Ni-C, Ni-C-Si, Co-C, Fe-C, Fe-C-Si. S-au ales tocmai aliajele pe bază de nichel și cobalt deoarece diagramele lor de echilibru sînt asemănătoare cu cea a fierului-carbon, (fig. 6 *a* și *b*). În cazul aliajului Ni-C temperatura eutectică este de 1300°C, punctul eutectic corespuntînd concentrației de 3,3% carbon, iar în cazul aliajului Co-C, temperatura eutectică este de 1300°C, iar eutecticul corespunde unui conținut de carbon de 2,6%. Grafitul în aceste aliaje se găsește,ca și în cazul fontelor cenușii, sub forma de lamele.

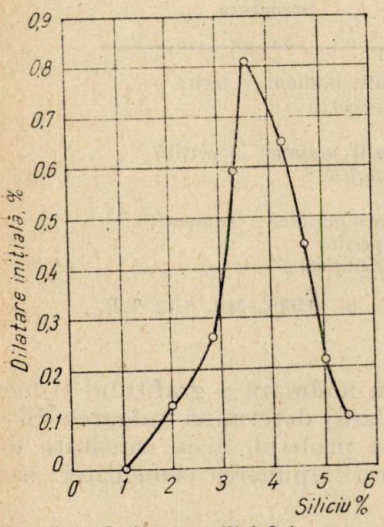


Fig. 5. — Influența siliciului asupra dilatării inițiale.

Lucrările recente [3] arată că în aliajele Ni-C grafitizarea are loc aproape exclusiv în stare lichidă, deoarece carburile de nichel sînt aproape complet instabile. Există și părerea că se formează și carburi de nichel (Ni_3C), însă în cantități foarte mici [4].

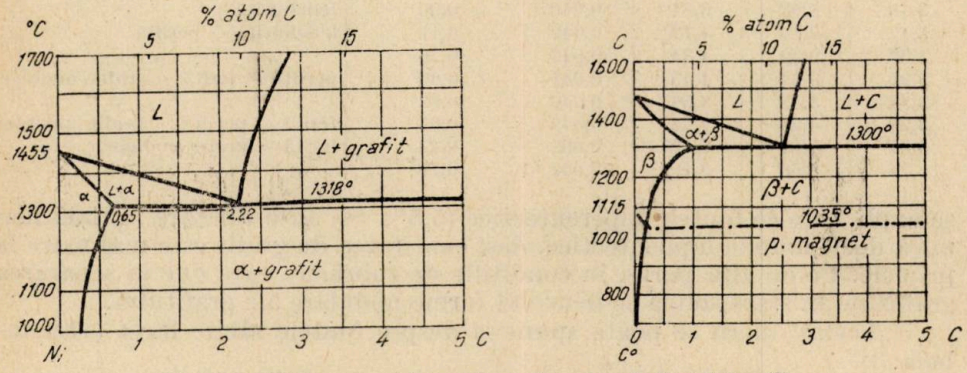
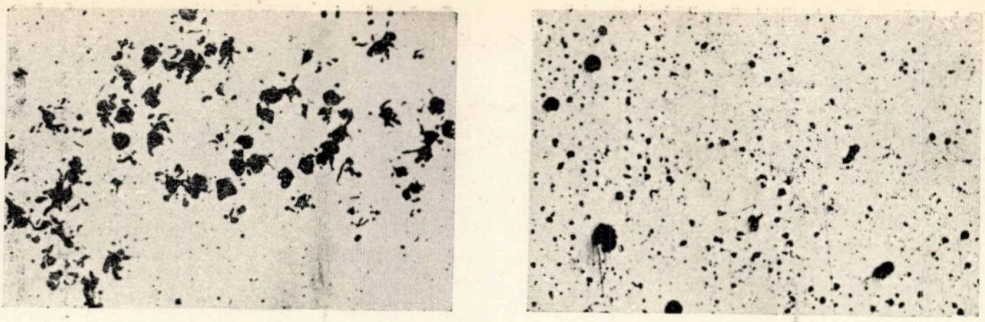


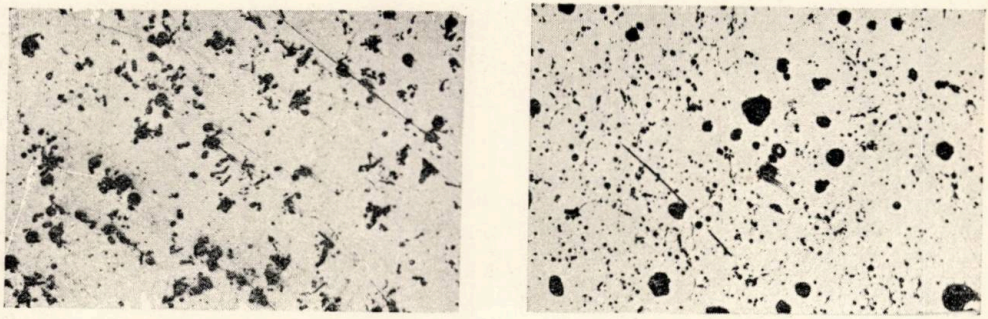
Fig. 6. — Diagrama nichel-carbon (*a*) și cobalt-carbon (*b*).

Pentru a verifica acest lucru s-au călit în apă agitată porții mici de aliaj Ni-C lichid de la temperatura de 1450°C cu compoziția chimică arătată în tabela 5 (aliajul 1 și 3). Microstructura probelor călite este arătată



a *b*

Fig. 7. — Microstructura probelor călite în apă (× 100, neatacat)
a — aliajul Ni-C, inițial; *b* — aliaj Ni-C, tratat cu magneziu.



a *b*

Fig. 8. — Microstructura probelor călite în apă (× 100 neatacat)
a — aliaj cobalt-carbon inițial; *b* — aliaj cobalt-carbon tratat cu magneziu.

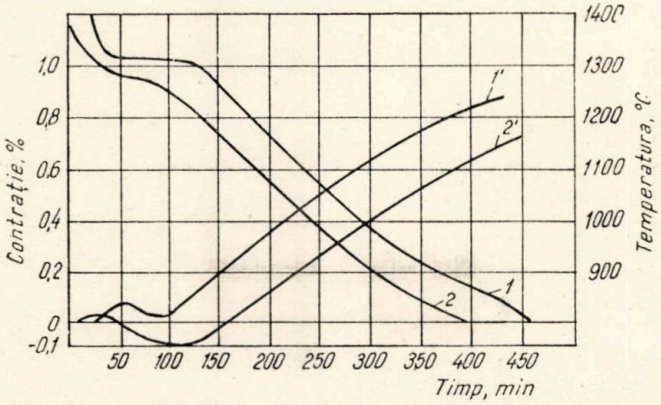


Fig. 9. — Curbele de contracție (*1* și *2'*) și de răcire (*1* și *2*) la aliajele nichel-carbon.
1 și *1'* — aliaj nichel-carbon inițial cu 1,96 % C; *2* și *2'* — aliaj nichel-carbon tratat cu magneziu cu 2,28 % C.

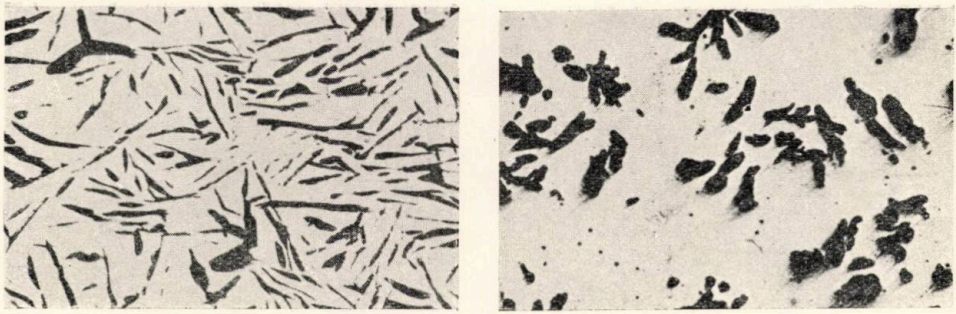


Fig. 10.— Influenţa magneziului asupra formei grafitului la aliajul nichel-carbon.
a — aliaj nichel-carbon iniţial *b*— aliaj nichel - carbon cu 0,40 % Mg-

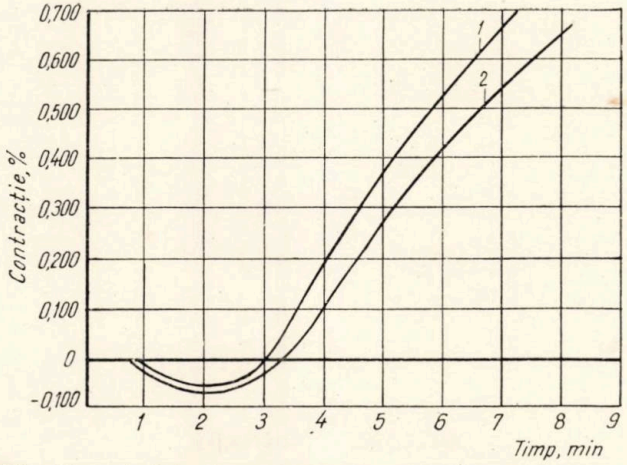


Fig. 11. — Curbele de contracţie ale aliajului nichel-carbon-siliciu.
1 — 3,25 % Si; *2* — 5,0% Si.

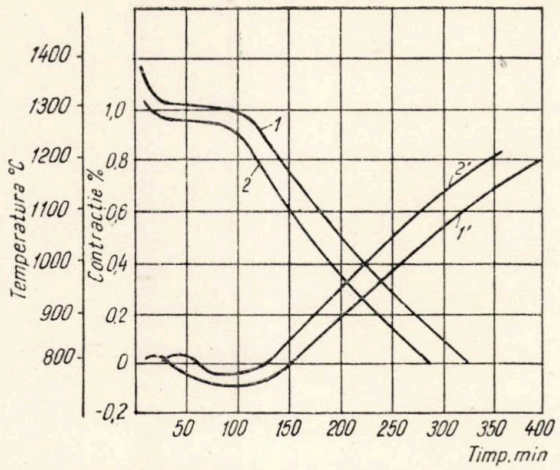
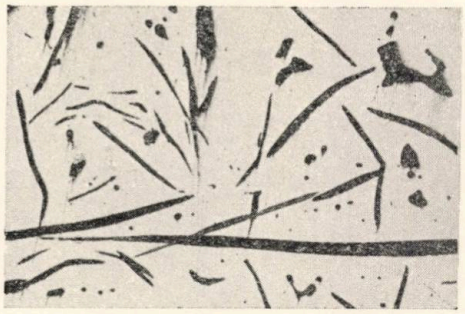


Fig. 12. — Curbele de contracție (*1'* și *2'*) și de răcire (*1* și *2*) la aliajele cobalt-carbon.

1 și *1'* — aliaj cobalt-carbon inițial; *2* și *2'* — aliaj cobalt-carbon cu 0,49 % Mg.



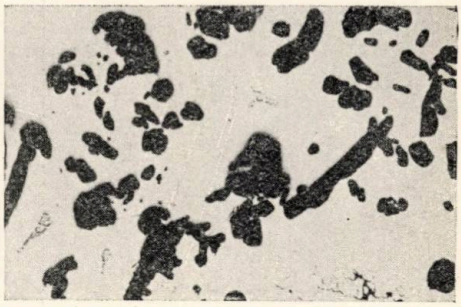


Fig. 13. — Influența magneziului asupra structurii aliajului cobalt-carbon.

1 — aliaj cobalt-carbon inițial; *2* — aliaj cobalt-carbon cu 0,35 % Mg. *3* — aliaj cobalt-carbon, cu 0,49 % Mg.

Tabela 5

Nr. șarjei	Felul aliajului	C %	Si %	Mg %	Volumul de retasuri %	Dilatarea inițială %	Contracția anteperlitică %
1	Ni—C	2,05	—	—	1,2	0,07	—
2	Ni—C	1,96	—	—	1,3	0,07	—
3	Ni—C	2,38	—	0,40	1,5	0,08	—
4	Ni—C	1,90	—	0,54	2,6	0,05	—
5	Ni—C—Si	1,01	2,71	—	0,065	0,065	—
6	Ni—C—Si	1,31	5,00	—	—	0,055	—
7	Co—C	2,60	—	—	2,0	0,11	—
8	Co—C	2,60	—	0,49	1,7	0,08	—
9	Fe—C	0,98	—	—	—	0	1,09
10	Fe—C—Si	0,87	2,97	—	—	0	1,00

în figura 7. Se vede că grafitizarea în aceste probe mici (de circa 15 mm) este foarte dezvoltată atît în aliajele Ni-C netratate cu magneziu (fig. 7*a*), cît și în cele tratate cu magneziu (fig. 7*b*). Se observă că lipsesc urme de carburi. Se știe că în cazul aliajelor Fe-C cu același conținut de carbon, după călire structura este ledeburitică. Și în cazul aliajelor Co-C (tabela 5 și fig. 8) tratate și netratate cu magneziu, gradul de grafitizare din probe este foarte dezvoltat. De sigur, că în cazul răcirii aliajelor Ni-C și Co-C în forme de nisip, adică cu viteze mult mai mici de răcire, posibilitatea de apariție a carburilor este cu desăvîrșire eliminată.

De aici rezultă că grafitizarea la aliajele nichel - carbon și cobalt-carbon, tratate și netratate cu magneziu, are loc și la viteze foarte mari de răcire, ceea ce deosebește net aceste aliaje de aliajele Fe-C. În primul caz, magneziul nu mai are nici o influență de albire ca în cazul fontelor.

Dat fiind că în aceste aliaje grafitizarea nu are loc pe baza descompunerii cementitei ca în cazul fontelor, compararea datelor de contracție obținute în cazul aliajelor Ni-C și Co-C cu cel de la aliajele Fe-C, poate să contribuie într-o mare măsură la explicarea influenței procesului de grafitizare în fonte și mai ales influenței magneziului asupra mecanismului acestui proces.

În figura 9 sînt arătate curbele de răcire și de contracție liniară liberă a aliajului Ni-C, tratat și netratat cu magneziu, iar valorile volumului de retasuri și compoziția chimică sînt date în tabela 5. Din datele de mai sus reiese că magneziul nu are o influență deosebită asupra dilatării inițiale și a volumului de retasuri la aliajele Ni-C, deși, ca și în cazul fontelor, se obține grafit nodular. Dilatarea inițială are valori pînă la 0,070%, iar volumul de retasuri pînă la 1,50%; prin tratarea fontei cu magneziu, forma grafitului ca și în cazul fontei cenușii se schimbă (fig. 10).

În cazul aliajelor Ni-C-Si (tabela 5 șarja 5 și 6), cu compoziția eutectică, dilatarea inițială este de asemenea neînsemnată (fig. 11) în timp ce la fontele corespunzătoare aceasta se observă foarte bine. Structura fontelor arată lamele mari de grafit.

Magneziul de asemenea nu are vre-o influenţă nici asupra dilatării iniţiale şi a volumului de retasuri la aliajele Co-C (tabela 5 şi fig. 12), deşi forma grafitului prin tratarea cu magneziu devine nodulară (fig. 13).

Dilatarea iniţială neînsemnată observată la aliajele Ni-C, Ni-C-Si, şi Co-C poate fi pusă în legătură cu grafitizarea în stare lichidă şi de asemenea degajarea gazelor.

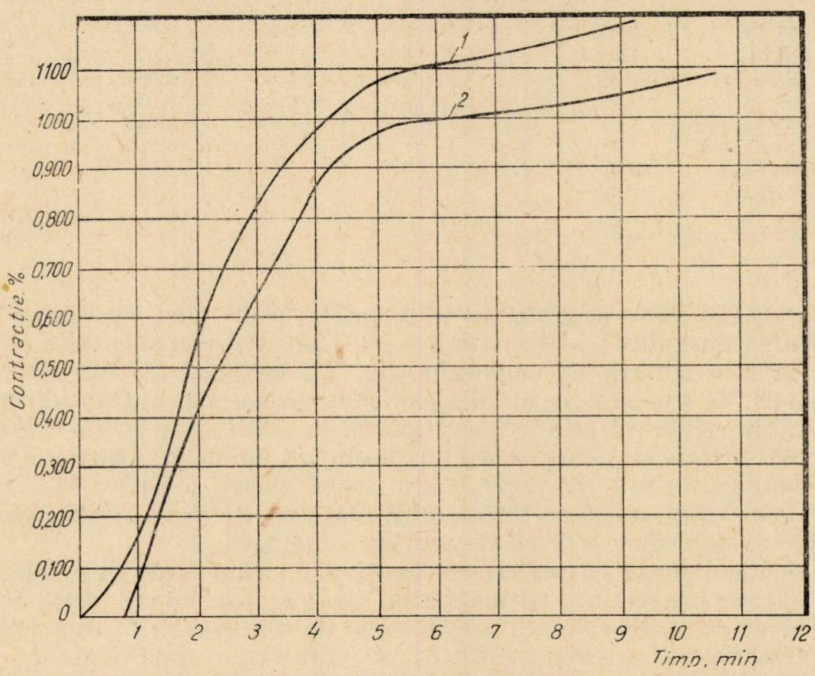


Fig. 14. — Curbele de contracţie ale aliajelor fier-carbon şi fier carbon-siciliu.
1 — aliaj fier-carbon (tabela 5 şarja 9); *2* — aliaj fier-carbon-siliciu (tabela 5 şarja 10).

De remarcat că la curbele de contracţie liberă a aliajelor de mai sus nu se observă nici o micşorare a vitezei de contracţie sau vreo dilatare la temperaturile corespunzătoare celor eutectoide la fonte, deoarece la aceste aliaje lipsesc aceste transformări fazice. Se constată de asemenea că la aceste aliaje conţinutul remanent de magneziu este cu mult mai mare decît la fontă, deşi temperatura lor de tratare cu magneziu a fost mai ridicată, ceea ce poate fi explicat printr-o dizolvare a magneziului în masa de nichel şi cobalt.

Din figura 14 se vede că aliajele Fe-C şi Fe-C-Si, cu conţinuturi de carbon şi siliciu similare a aliajelor Ni-C şi Ni-C-Si, nu prezintă nici o dilatare iniţială, contracţia anteperlitică fiind foarte mare, apropiată fontelor albe. Aceasta se explică prin structura lor cementito-perlitică, ceea ce arată de asemenea că la aceleaşi viteze de răcire şi compoziţie chimică, aliajele Fe-C şi Fe-C-Si au o tendinţă mare de albire, în timp ce la aliajele Ni-C şi Ni-C-Si aceasta nu se observă.

Din cele arătate mai sus se vede că în cazul aliajelor Ni-C sau Co-C, unde grafitizarea are loc direct în stare lichidă (separarea grafitului are loc direct din lichidul saturat cu carbon, în timpul transformării eutectice), nu se produce vreo mărire însemnată a volumului probei (dimensiunilor liniare ale probei), atît în cazul aliajului tratat sau nu cu magneziu. Se poate afirma că în acest caz, magneziul nu poate duce la formarea de carburi, nu frînează grafitizarea, grafitul în aceste aliaje se separă direct în stare lichidă. Astfel, se explică de ce se obține grafit nodular, fără ca volumul de retasuri și dilatare inițială să se mărească.

În cazul aliajelor Fe-C și Fe-C-Si, precum și în fontele industriale cu compoziția eutectică, grafitizarea începe în mod favorabil tot în intervalul eutectic de temperatură, însă are loc într-o măsură cu mult mai mică decît la aliajul Ni-C și Ni-C-Si dat fiind sensibilitatea lor mai mare față de viteza de răcire.

Trecînd la fontele industriale turnate în piese fie în forme crude sau uscate, judecînd după valorile contracției liniare și volumetrice, se poate deduce cu siguranță, că în stare solidă, la temperaturi subeutectice, are loc o grafitizare prin descompunerea cementitei, așa cum s-a presupus mai înainte [1]. În cazul fontelor cu grafit nodular, grafitizarea în stare solidă ia o amploare maximă, datorită influenței magneziului asupra grafitizării în stare lichidă, pe care o frînează, cristalizarea eutectică avînd loc după sistemul metastabil. Grafitul se depune pe centrele existente și, după cum arată experiențele, se pot forma și centre noi.

Datele comparative obținute pe baza fontelor și aliajelor Ni-C și Co—C, arată clar că dilatarea inițială este provocată (la fontele unde conținutul de gaze este neînsemnat), de grafitizarea în stare solidă prin descompunerea cementitei, iar volumul de retasuri este determinat de gradul de grafitizare în timpul transformării eutectice. Cu alte cuvinte, dilatarea inițială depinde de grafitul subeutectic, adică separat la temperaturi subeutectice, iar volumul de retasuri — de grafitul eutectic.

Tratarea fontei cu magneziu influențează asupra acestor caracteristici de contracție, prin micșorarea cantității de grafit eutectic și mărirea cantității de grafit subeutectic. Creșterea cantității de grafit subeutectic este asigurată prin mărirea energiei de activare a procesului de grafitizare (prin descompunerea cementitei datorită conținutului ridicat de siliciu și carbon, grad de subrăcire mare) ceea ce implică forme echiaxiale ale incluziunilor de grafit.

ВЛИЯНИЕ МАГНИЯ НА УСАДКУ ЧУГУНОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе авторы изучили влияние магния на линейную усадку и на объем усадочных раковин обыкновенного серого чугуна, чугуна с шаровидным графитом, для сравнения, синтетических сплавов Ni—C; Ni—C—Si; Fe—C; Fe—C—Si; Co—C, обработанных и необработанных магнием.

Из представленных данных видно, что объем усадочных раковин определяется выделяющимся во время эвтектического превращения графитом (эвтектическим графитом), а начальное расширение определяется выделяющимся при подэвтектических температурах графитом (подэвтектическим графитом).

Обработка чугунов магнием ведет к увеличению объема усадочных раковин и начального расширения, ибо уменьшается количество эвтектического графита и растет количество подэвтектического графита во время затвердевания и охлаждения чугуна. Это объясняется ростом степени переохлаждения при эвтектическом превращении и распадом цементита при подэвтектических температурах.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Влияние магния на усадочные свойства чугуна. 1—начальное расширение, %; 2—объем усадочных раковин, %; 3—поверхностная усадка, %.

Рис. 2. — Изменение структуры серого чугуна в зависимости от содержания в нем магния. *a* — чугун до обработки магнием; *b* — 0,019 % Mg; *c* — 0,026 % Mg; *d* — 0,030 % Mg; *e* — 0,050 % Mg; *f* — 0,067 % Mg.

Рис. 3. — Влияние скорости охлаждения на начальное расширение чугуна, обработанного магнием (0,05 % Mg).

Рис. 4. — Излом усадочного образца, охлаждаемого в кокиле (*a*) и в печи (*b*).

Рис. 5. — Влияние кремния на начальное расширение.

Рис. 6. — Диаграмма никель-углерод (*a*) и кобальт-углерод (*b*).

Рис. 7. — Микроструктура закаленных в воде образцов (без травления). ×100. *a* — начальный сплав Ni—C; *b* — сплав Ni—C, обработанный магнием.

Рис. 8. — Микроструктура закаленных в воде образцов (без травления). ×100. *a* — начальный сплав Co—C; *b* — сплав Co—C, обработанный магнием.

Рис. 9. — Усадочные кривые (1′и2′) и кривые охлаждения 1и2 сплавов никель-углерод. 1и1′ —начальный сплав никель-углерод с 1,96 %C; 2и2′—сплав никель-углерод с 2,28 % C, обработанный магнием.

Рис. 10. — Влияние магния на форму графита в сплаве никель-углерод. *a* — начальный сплав никель-углерод; *b* — сплав никель-углерод с 0,40 % Mg.

Рис. 11. — Кривые усадки сплава никель-углерод-кремний. 1 — 3,25 % Si ; 2 — 5,0 % Si.

Рис. 12. — Кривые усадки (1′и2′) и кривые охлаждения (1и2) сплавов кобальт-углерод. 1и1′ — начальный сплав кобальт-углерод; 2и2′ — сплав кобальт-углерод с 0,49 % Mg.

Рис. 13. — Влияние магния на структуру сплава кобальт-углерод. 1 — начальный сплав кобальт-углерод; 2 — сплав кобальт-углерод с 0,35 % Mg; 3 — то же с 0,49 % Mg.

Рис. 14. — Кривые усадки сплавов железо-углерод и железо-углерод-кремний. 1 — сплав железо-углерод (таблица 5, плавка 9); 2 — сплав железо-углерод-кремний (таблица 5, плавка 10).

INFLUENCE DU MAGNÉSIUM SUR LA CONTRACTION DES FONTES

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient dans ce travail, l'influence du magnésium sur la contraction linéaire et sur le volume de retassure de la fonte grise ordinaire ; pour la comparaison, la même étude a été faite sur des alliages synthétiques NI-C, Ni-C-Si, Fe-C ; Fe-C-Si et Co-C.

Ils démontrent que le volume de retassure est déterminé par le graphite, qui se sépare pendant la transformation eutectique (graphite eutectique), alors que la dilatation initiale est causée par le graphite séparé à des températures sous-eutectiques (graphite sous-eutectique).

Le traitement des fontes au magnésium conduit à l'augmentation du volume des retassures et de la dilatation initiale, par suite de la diminution de la quantité de graphite eutectique et de l'augmentation de celle de graphite sous-eutectique, pendant la solidification et le refroidissement de la fonte. Ce fait s'explique par la hausse du degré de sous-refroidissement pendant la transformation eutectique et par la décomposition de la cémentite aux températures sous-eutectiques.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Influence du magnésium sur les propriétés de contraction de la fonte 1. Dilatation initiale en %; 2. volume de retassures en %; 3. contraction de surface en %.

Fig. 2. — Variation de la structure de la fonte grise, fonction de sa teneur en magnésium. *a*) Fonte initiale; *b*) 0,019% Mg; *c*) 0,026% Mg; *d*) 0,030% Mg; *e*) 0,050%Mg; *f*) 0,067% Mg.

Fig. 3. — Influence de la vitesse de refroidissement sur la dilatation initiale de la fonte traitée au magnésium (0,05% Mg).

Fig. 4. — Rupture de l'échantillon de contraction, refroidi dans le moule (*a*) et au four (*b*).

Fig. 5. — Influence du silicium sur la dilatation initiale.

Fig. 6. — Diagramme nickel-carbone (*a*) et cobalt-carbone (*b*).

Fig. 7. — Microstructures des échantillons trempés dans l'eau. *a*) Alliage nickel-carbone, initial; *b*) alliage nickel-carbone, traité au magnésium (gross. 100 ×; non attaqué).

Fig. 8. — Microstructures des échantillons trempés à l'eau. *a*) Alliage cobalt-carbone, initial; *b*) alliage cobalt-carbone, traité au magnésium (gross. 100×; non attaqué).

Fig. 9. — Courbes de contraction (*1'* et *2'*) et de refroidissement (*1* et *2*) des alliages nickel-carbone. *1* et *1'*. Alliage nickel-carbone, initial, à 1,96% C; *2* et *2'*. alliage nickel-carbone, traité au magnésium, à 2,28% C.

Fig. 10. — Influence du magnésium sur la forme du graphite de l'alliage nickel-carbone. *a*) Alliage nickel-carbone, inițial; *b*) alliage nickel-carbone, à 0,40% Mg.

Fig. 11. — Courbes de contraction de l'alliage nickel-carbone-silicium. *1*. 3,25% Si; 2. 5,0% Si.

Fig. 12. — Courbes de contraction (*1'* et *2'*) et de refroidissement (*1* et *2*) des alliages cobalt-carbone. (*1* et *1'*). Alliage cobalt-carbone, initial; *2* et *2'*. alliage cobalt-carbone, à 0,49% Mg.

Fig. 13. — Influence du magnésium sur la structure de l'alliage cobalt-carbone. *1*. Alliage cobalt-carbone, initial; *2*. idem, à 0,35 Mg; 3. idem, à 0,49%Mg.

Fig. 14. — Courbes de contraction des alliages fer-carbone et fer-carbone-silicium. *1*. Alliage fer-carbone (tableau 5, charge 9); *2*. alliage fer-carbone-silicium (tableau 5, charge 10).

BIBLIOGRAFIE

1. K. I. VASCENKO, L. SOFRONI, *Fonta cu grafit nodular*. Ed. Tehnică, București, 1957.
2. К. И. Ващенко, Р. П. Тодоров, В. В. Жижщенко, Литейное производство, *2*, 14 (1958).
3. E. SCHEIL, Archiv für das Eisenhüttenwesen **25**, *1—2*, 71—76 (1954).
4. H. MOROGH, W. J. WILLIAMS, Journal of the Iron and Steel Institute, **155**, 321—371 (1947).

STUDIUL REDUCTIBILITĂȚII MINEREULUI DE FIER DE PALAZU MARE ÎN ATMOSFERĂ DE GAZ METAN

DE

M. ISPAS

Cu tot conținutul său limitat în fier și abundent în silice, minereul de Palazu Mare prezintă interesul de a fi studiat pentru siderurgia noastră, dat fiind că rezervele existente, atît pentru categoria C_1 cît și pentru categoria C_2, justifică punerea în exploatare a zăcămîntului respectiv, în funcție de rentabilitate.

Minereul este constituit dintr-un cuarțit amfibolic, avînd grăunți fini de magnetită impregnați cu amfibolite [1].

Într-o lucrare anterioară [2] s-a studiat reductibilitatea minereului de Palazu în stare brută, în atmosfera de gaz reducător.

Ca în toate lucrările de acest gen — și așa cum este uzual — ne-am servit de metoda comparativă [3], față cu siderita prăjită de Ghelar, considerată ca etalon.

Compoziția chimică a celor două minereuri este dată în tabela 1.

Tabela 1

Denumirea minereului	Compoziția chimică %								
	Fe	Mn	P	S	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	PC
Siderita de Ghelar prăjită	33,49	2,22	0,66	0,034	3,19	6,37	9,71	0,39	—
Minereul de Palazu brut	20,90	—	0,116	0,1	3,65	4,70	49,8	4,482	2,87

Rezultatele obținute în lucrarea anterioară ne-au dus la concluzia că minereul de Palazu este greu de redus și că, în stare brută, nu poate fi folosit în agregatele siderurgice. Ținînd seama de acest fapt, s-a trecut

pe scară de laborator la reducerea minereului de Palazu cu indicele de bazicitate modificat fixînd pentru

$$b = \frac{\% \text{ CaO} + \% \text{ MgO}}{\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

valorile 0,1 ; 0,2 ; 0,3.

Experienţele în această nouă variantă au fost întrucîtva modificate faţă de precedentele [2] prin faptul că reducerea s-a efectuat în atmosferă de gaz metan, cu preîncălzirea prealabilă a gazului.

Cauzele care au determinat această modificare au fost :

1. Comportarea bună a gazului metan ca agent reductor, în unele din experienţele efectuate anterior.

2. Cercetarea posibilităţii de a folosi gazul metan în agregatele siderurgice.

3. Intensificarea activităţii gazului prin ridicarea temperaturii.

4. Obţinerea unor produse valoroase din gaz : C, H_2, precum şi CO, ca rezultate de descompunere şi oxidare parţială a acestora.

Temperatura de reducere a fost, în toate cazurile, de 900°C.

Debitul de gaz s-a menţinut constant la 0,410 l/min.

Granulaţia a variat între 2—5 mm.

Gazul metan a fost preîncălzit la 800—850°C în cuptorul electric, înainte de a ajunge la minereul de redus.

CONSIDERAŢII ÎN LEGĂTURĂ CU FOLOSIREA GAZULUI METAN CA AGENT REDUCTOR

În legătură cu folosirea gazului metan în scopuri siderurgice, literatura [4], [5], [6], [7], [8] semnalează o serie de experienţe, efectuate atît în laborator cît şi în faza de pilot, sau semiindustrial.

În general, aceste experienţe se referă, ca rezultat final, la produsele obţinute în urma disocierii metanului. Aceasta este cu atît mai justificat cu cît se ştie că metanul în sine nu este suficient de activ ca element de reducere. La temperaturile la care se foloseşte în practica industrială, el este disociat în carbon şi hidrogen. Printre substanţele posibile de obţinut după disociere, în sistem ar mai putea apare ca agent de reducere şi oxidul de carbon.

Astfel fiind, legile care sînt valabile pentru carbon, oxid de carbon şi hidrogen sînt valabile şi pentru metan.

Pentru aprecierea posibilităţilor de desfăşurare a reacţiilor ce intervin în multiplele procese ale reducerii, precum şi a direcţiei în care ele decurg, ne folosim de interpretarea termodinamică a variaţiei valorii energiei libere.

Energia liberă a diferitelor reacţii se calculează în general din căldurile de reacţie ale substanţelor şi a variaţiei entropiilor lor.

Relaţia generală este

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S. \qquad (1)$$

Pentru starea standard, adică la $p = 1$ at și $t = 25°C$, valorile funcțiilor amintite sînt calculate în tabele obișnuite, iar formula de bază se notează prin

$$\Delta F°_{298} = \Delta H°_{298} - 298\,\Delta S°. \tag{2}$$

Pentru temperaturi altele decît ale valorii standard se folosește formula

$$\Delta F_T = - RT \ln K = - 4{,}576\ T \log K \tag{3}$$

în care ΔF_T — variația energiei libere la temperatura dată;
R — constanta gazelor ($= 1{,}98$ cal);
$\log K$ — logaritmul zecimal al constantei de echilibru la p at, și la temperatura T.

Datele privind valoarea logaritmului K pentru diferite reacții inclusiv și acelea privind disocierea metanului au fost calculate cu ajutorul formulelor teoretice și empirice.

Reprezentarea pe grafice a rezultatelor calculelor, atît pentru variația energiei libere, cît și a stării de echilibru a reacțiilor ce intervin în procesele metalurgice, în care se includ și procesele de reducere, se găsesc în literatura de specialitate [9], [10].

Valoarea acestor diagrame pentru siderurgie este deosebită. Pe baza lor se poate vedea direcția procesului. În condițiile diagramei, cu prezentarea stării de echilibru, acesta este un ajutor prețios la calcularea minimului absolut al consumului de gaz necesar în procesul reducerii [11].

Preocuparea cercetătorilor în direcția folosirii gazului metan ca agent reducător s-a orientat spre oxidarea metanului, obținîndu-se ca rezultat final oxid de carbon și hidrogen, care la rîndul lor dau reacții exoterme în procesul reducerii.

Mai recent, prof. A. Scortecci, de la Institutul siderurgic Finsider — Italia, analizează avantajele folosirii gazului metan în procesele siderurgice. În acest scop, el efectuează o serie de lucrări de laborator, trecînd apoi la faza pilot. În lucrarea menționată, se dau cîteva soluții în legătură cu rezolvarea optimă a folosirii metanului la reducerea minereurilor de fier [12].

Ideile călăuzitoare în aceste soluții se axează pe două orientări:

Una privind folosirea metanului după piroliză, iar cea de-a doua constă în oxidarea parțială a produșilor de disociere, după reacțiile

$$CH_4 = C + 2H_2 \tag{4}$$

$$C + 2H_2 + 1/2O_2 = CO + 2H_2 \tag{5}$$

Metoda a doua este mai favorabilă întrucît procesele endoterme ce au loc la disocierea metanului sînt în parte compensate de cele exoterme.

Date fiind lucrările semnalate și concluziile încurajatoare care rezultă din ele, folosirea gazului metan pentru scopuri siderurgice — între care și la reducerea minereului de fier — ar reprezenta și la noi un pas înainte și în acest domeniu.

Gazul metan de la noi din țară are o puritate de 99,6%, constituind un combustibil deosebit de valoros și foarte ieftin [8].

În considerațiile teoretice ale prezentei lucrări, ne-am folosit în parte de datele cercetătorilor menționați. Aceștia fac uz de calculele termodinamice, privind căldurile de reacție și variațiile energiilor libere, la temperaturi cuprinse între 298—1875 °K din 200 în 200°K. Aceste calcule au fost făcute pentru o serie de reacții mai mportante, care au loc la oxidarea parțială a metanului.

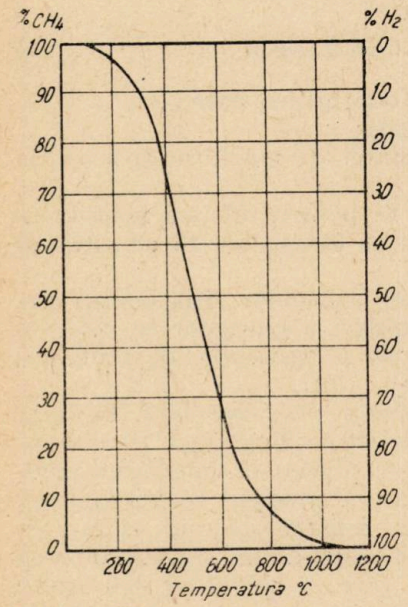


Fig. 1. — Diagrama de echilibru a gazului metan.

În încercările noastre de reducere, ca prim pas a fost folosirea metanului ca atare, bazîndu-se pe simpla sa disociere fără posibilitatea de oxidare pînă la locul de reacție.

Procesul de disociere l-am considerat conform reacției (4).

Gradul de disociere în funcție de temperatură poate fi urmărit pe diagrama din figura 1.

Pe lîngă reacția (4), mai pot avea loc următoarele reacții :

$$CH_4 = 1/2\ C_2H_6 + 1/2\ H_2 \qquad (6)$$

$$CH_4 = 1/2\ C_2H_4 + H_2 \qquad (7)$$

$$CH_4 = 1/2\ C_2H_2 + 3/2\ H_2 \qquad (8)$$

$$CH_4 = 1/6\ C_6H_6 + 9/6\ H_2 \qquad (9)$$

Numărul reacțiilor posibile este cu mult mai mare, dacă se ține seama de posibilitatea descompunerii produselor rezultate.

Atunci cînd intervin și reacții de oxidare, numărul acestora crește. Mai sînt apoi reacții între substanța inițială, produsele de disociere și substanțele oxidante.

Pentru cîteva din elementele și substanțele considerate că participă în reacțiile menționate, se trec în tabela 2 valorile energiilor libere, ale căldurilor de formare și ale entropiilor.

Tabela 2

Substanța	H°_{298} kcal/mol	S° cal/mol grad	F°_{298} kcal/mol
C	0	1,309	0
H_2	0	31,211	0
N_2	0	45,767	0
O_2	0	49,003	0
H_2O	−57,7979	45,106	−54,6351
CO	−26,4157	37,306	−32,8077
CO_2	−94,0518	51,061	−94,2598
CH_4	−17,889	44,5	−12,140

În continuare, se prezintă unele din reacțiile considerate ca principale și posibile de întîlnit în timpul experiențelor (tabela 3).

Tabela 3)*

Reacția	$H°_{298}$	$F°_{298}$	log K
$CH_4 + 1/2\ O_2 = CO + 2\ H_2$	− 8,5267	−20,6677	+15,1523
$CH_4 = 1/2\ C_2H_4 + H_2$	+24,137	+20,281	+14,8688
$CH_4 = 1/2\ C_2H_2 + 3/2\ H_2$	+44,984	+37,14	−27,2288
$CH_4 = 1/6\ C_6H_6 + 9/6\ H_2$	+21,192	+17,338	−12,711
$CH_4 = C + 2\ H_2$	+17,889	+12,14	− 9,9003
$1/2_2\ CH_4 + 1/2\ CO_2 = CO + H_2$	+29,5547	+20,3922	−14,9501

*) Au fost calculate în lucrarea *Piroliza metanului în lumina termodinamicei chimice* de ing. Constantinescu. Revista de chimie, A.S.I.T., nr. 11, 1953.

Ținînd seama de valorile termodinamice existente în diferite tabele de specialitate *) s-a trecut la calcularea variației energiei libere a unor reacții mai de seamă, în funcție de temperatură (tabela 4).

Tabela 4

Reacția	298 °K	1073 °K	1473 °K	1873 °K
$CH_4 + 1/2\ O_2 = CO + 2H_2$	−20,7	−55,2	−73,6	−89,6
$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$	−68,6	−61,7	−75,5	−77,2
$CH_4 = 1/2\ C_2H_4 + H_2$	+20,3	+7,8	+2,65	−0,9
$CH_4 = C + 2H_2$	+12,1	−6,4	−15,8	−23,6

Variația energiei libere înspre valori negative, cu creșterea temperaturii, indică posibilitatea desfășurării reacțiilor semnalate, cu atît mai intens cu cît temperatura este mai ridicată.

În fața unor situații asemănătoare, cu tot rezultatul nesatisfăcător obținut la reducerea minereului de Palazu, în atmosferă de gaz metan, considerăm că rezultatele termodinamice de calcul și experimentarea minereului etalon, ne îndreptățesc să insistăm asupra întrebuințării metanului ca agent reducător.

MODUL DE LUCRU

Încercările asupra reductibilității minereului de Palazu, în stare brută, au fost expuse într-o lucrare anterioară [2].

*) S. D. Beskov, *Техно-химические*. Госхимиздат, 1950.

În figura 2 este prezentată diagrama caracteristică a gradului de reducere a minereului brut de Palazu în atmosferă de hidrogen.

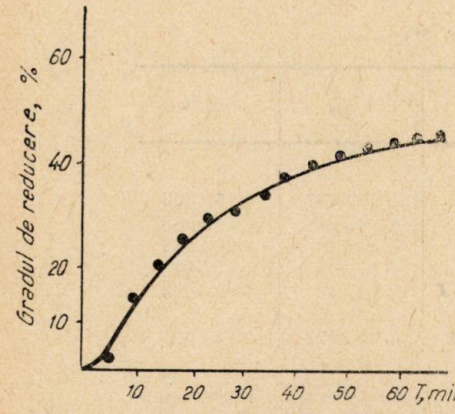


Fig. 2. — Reducerea minereului Palazu brut în atmosferă de hidrogen.

Aceste rezultate au impus modificarea stării brute a materialului precum și preîncălzirea gazului reducător, într-un cuptor electric tubular separat.

Minereului de Palazu, în stare brută, i s-a modificat bazicitatea de la 0,1 la 0,3 prin adăugarea unei cantități corespunzătoare de oxid de calciu.

Minereul astfel pregătit a fost în prealabil sinterizat la 950 și 1050°C, în scopul corectării stării prăfoase, defavorabile procesului.

Sinterizat la 900°C, minereul s-a prezentat suficient de rezistent. La 1050°C, minereul a fost foarte sinterizat, asemănîndu-se după aspectul fizic exterior unei zguri.

Reducerea ambelor categorii de minereuri s-a făcut la 900°C în atmosferă de gaz metan.

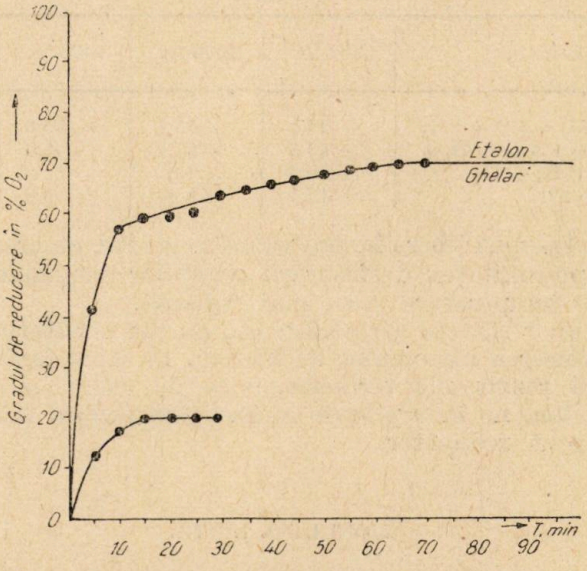


Fig. 3. — Reducerea sideritei Ghelar și a minereului Palazu cu gaz metan la $t = 900°C$.

Cu privire la probele experimentate prezentăm cîte o diagramă din cele mai reprezentative.

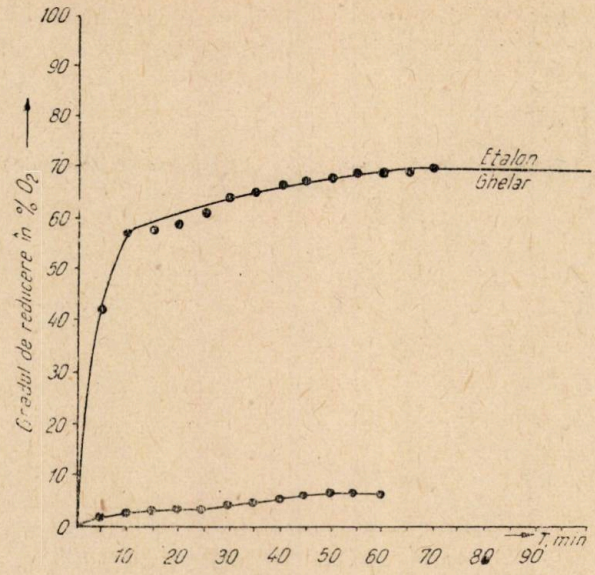


Fig. 4. — Reducerea minereului Palazu sinterizat 950° C, avînd bazicitatea 0,1 cu gaz metan.

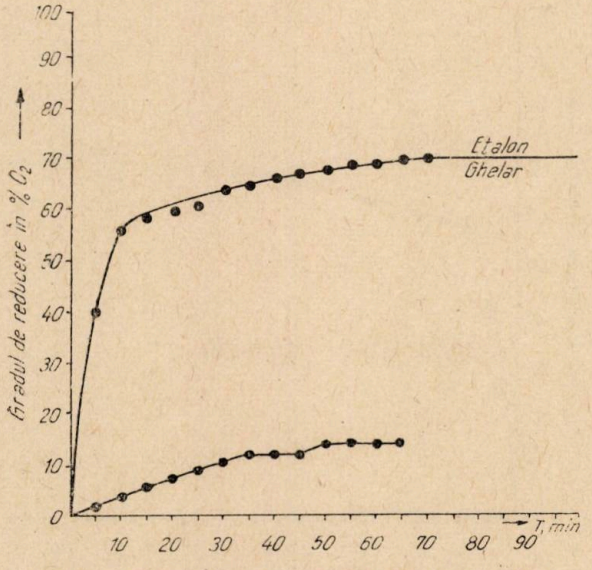


Fig. 5. — Reducerea minereului Palazu sinterizat 1050°C, avînd bazicitatea 0,1 cu gaz metan.

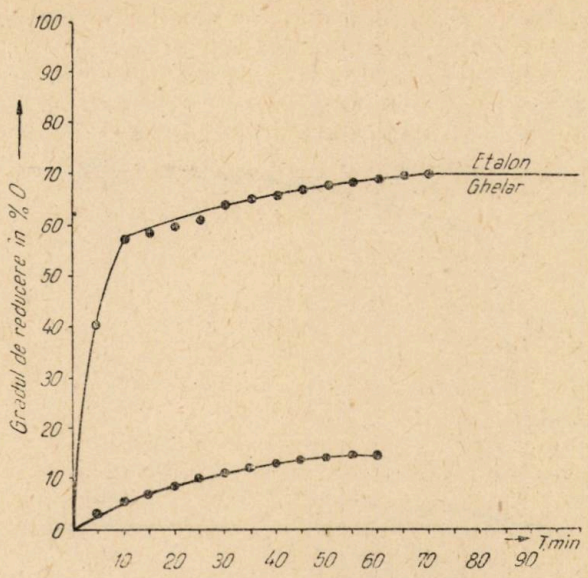


Fig. 6. — Reducerea minereului Palazu sinterizat la 950°C, avînd bazicitatea 0,3 cu gaz metan.

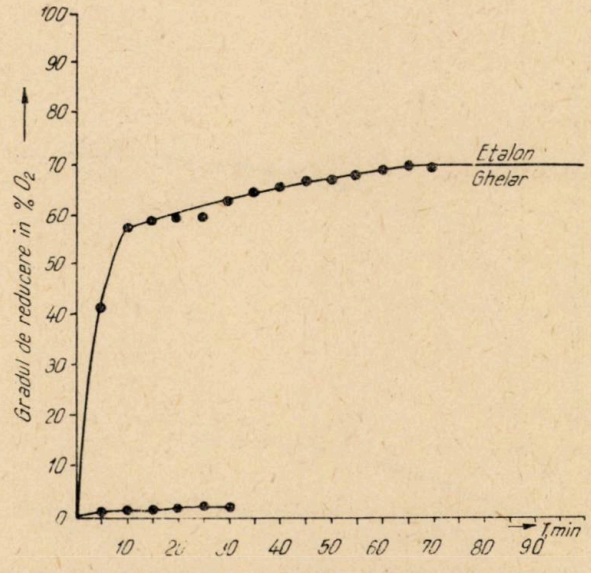


Fig. 7. — Reducerea minereului Palazu sinterizat la 1050°C, avînd bazicitatea 0,3 cu gaz metan.

Din analiza lor se pot trage concluzii asupra comportării minereului cu bazicitatea modificată în atmosferă de gaz metan.

În figura 3 se prezintă gradul de reducere în atmosferă de gaz metan a etalonului — siderita prăjită de Ghelar — și a minereului brut de Palazu. Se constată că gazul metan are o acțiune satisfăcătoare asupra minereului etalon.

Pornind de la constatarea semnalată, s-a trecut la reducerea minereului de Palazu cu indicele de bazicitate modificat la 0,1 și 0,3.

În toate împrejurările, formele curbelor de reducere, pentru ambele bazicități, au fost foarte apropiate.

Din figurile 4 și 5 rezultă constatarea menționată.

Dacă pentru minereul cu o bazicitate de 0,1 sinterizat în prealabil la 950 și la 1050°C, gradul reducerii este — cu excepția unei mici abateri — aproape identic (fig. 4 și 5), la aceleași temperaturi de sinterizare — dar cu bazicitate modificată, $b = 0,3$, deși gradul de reducere este foarte scăzut, se observă o diferență între cele două condiții (fig. 6 și 7).

Din ultimele două diagrame se constată o înrăutățire a procesului de reducere, în prezența unui procent crescut de oxid de calciu. Această scădere a reductibilității se explică și printr-o sinterizare avansată a minereului.

INTERPRETAREA REZULTATELOR

Din studiul reductibilității minereului de Palazu cu gaz metan, avînd bazicitatea modificată, luînd ca etalon siderita de Ghelar, se desprind următoarele :

Cît privesc considerentele relative la starea desfășurării reacției de disociere a metanului după formula $CH_4 = C + 2H_2$, practic, aceasta depinde de intensitatea și viteza proceselor ce au loc. Trebuie semnalat că, în aceeași măsură, trebuie să se țină seama și de reacțiile secundare.

La desfășurarea reacției de reducere, pe lîngă reacția de mai sus, în mod normal ar mai putea avea loc reacțiile

$$2\,CO = CO_2 + C \qquad (10)$$

și mai ales

$$CO + H_2 = C + H_2O \qquad (11)$$

Termodinamic, la temperatura la care s-a lucrat, fiecare din aceste procese este realizabil. Mai mult decît atît, prezența uneia din reacții implică participarea celorlalte. Pentru reacția de bază, pe care de fapt o studiem, potențialul termodinamic izobar este

$$\Delta F = 4,575\,T \log \frac{p^2H_2}{PCH_4} - 4,575 \log Kp. \qquad (12)$$

Această formulă dă indicații asupra posibilității de cracare a metanului și prin urmare și a reacțiilor (6), (7), (8), (9) însoțitoare.

Principial, metanul poate fi deci folosit cu succes. Proba etalon și calculele termodinamice indică acest lucru în măsură suficientă.

Prin modificarea bazicității pentru minereul de Palazu, gradul de reducere nu a fost îmbunătățit.

CONCLUZII

Din studiul făcut, privind reductibilitatea minereului de Palazu cu bazicitatea modificată de la 0,1 la 0,3 în atmosferă de gaz metan, se desprind următoarele concluzii :

1. Experiențele efectuate confirmă gradul scăzut de reducere a minereului studiat ;
2. Creșterea bazicității nu îmbunătățește gradul de reducere ;
3. În stare modificată, rezultatele au fost mai scăzute decît în stare brută ;
4. Cu tot rezultatul nesatisfăcător al procesului de reducere privind minereul de Palazu, gazul metan poate fi utilizat în cazul minereurilor cu gradul de reducere bun ;
5. Folosirea metanului în lucrarea de față, nu îmbunătățește gradul reducerii, deși inițial s-a avut în vedere, o mai bună reducere a sa ținînd seama de carbonul activ, rezultat din disocierea metanului.
6. Minereul poate fi luat în considerare numai după o prealabilă preparare : sfărîmare, îmbogățire și mai ales o prăjire, pentru transformarea Fe_3O_4 în Fe_2O_3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИМОСТИ В АТМОСФЕРЕ МЕТАНА ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАЛАЗУ-МАРЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Несмотря на то, что руда месторождения Палазу-Маре имеет ограниченное содержание железа и содержит много кремнезема, она представляет определенный интерес для народного хозяйства постольку, поскольку ее переработка может оказаться рентабельной.

Восстановимость вышеупомянутой руды была изучена в прошлом параллельно с рудой месторождения Гелар (в качестве эталона) с помощью водорода в качестве восстановителя. Результаты оказались неудовлетворительными.

В настоящей статье приводятся результаты, полученные при восстановлении с метаном, причем показатель основности руды был изменен и находился в пределах 0,1—0,3. Для улучшения механических свойств материал был подвергнут спеканию.

В качестве восстановителя был применен именно метан, вследствие его широкой распространенности в стране.

Хотя полученные результаты подтверждают предыдущие выводы относительно трудной восстановимости руды месторождения Палазу-Маре, все же проведенные опыты подчеркивают преимущества использования метана в восстановительных процессах.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма равновесия реакции диссоциации метана.
Рис. 2. — Восстановление сырой руды месторождения Палазу в атмосфере водорода.
Рис. 3. — Восстановление сидерита месторождения Гелар и руды месторождения Палазу метаном при t = 900°С.
Рис. 4. — Восстановление метаном руды месторождения Палазу с показателем основности 0,1, спеченной при 950°С.
Рис. 5. — Восстановление метаном руды Палазу с показателем основности 0,1, синтеризированной при 1050°С.
Рис. 6. — Восстановление метаном руды Палазу с показателем основности 0,3, синтеризированной при 950° С.
Рис. 7. — Восстановление метаном руды Палазу с показателем основности 0,3, синтеризированной при 1050° С.

ÉTUDE DE LA RÉDUCTIBILITÉ DU MINERAI DE FER DE PALAZU MARE, EN ATMOSPHÈRE DE MÉTHANE

RÉSUMÉ

Bien qu'ayant une teneur limitée en fer et abondante en silice, le minerai de Palazu Mare offre néanmoins une certaine importance pour l'économie nationale, dans des conditions de rentabilité acceptables.

La réductibilité en atmosphère d'hydrogène de ce minerai a déjà été étudiée, comparativement avec un minerai de Ghelar, pris pour étalon. Les résultats n'ont pas été satisfaisants.

L'étude a été reprise et les expériences ont été faites en atmosphère de méthane, avec modification de l'indice de basicité du minerai, entre 0,1 et 0,3. Pour améliorer la consistance du matériel, des frittages ont été effectués.

On a utilisé le méthane, agent réducteur connu, qui abonde dans la R.P. Roumaine.

Les résultats obtenus confirment les conclusions antérieures, défavorables, sur la réduction du minerai de Palazu Mare et soulignent en même temps les avantages de l'emploi du méthane dans les processus de réduction.

5—c. 1857

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du gaz méthane.
Fig. 2. — Réduction du minerai brut de Palazu Mare en atmosphère d'hydrogène.
Fig. 3. — Réduction de la sidérite de Ghelar et du minerai de Palazu Mare au méthane, à $t = 900°C$.
Fig. 4. — Réduction au méthane du minerai de Palazu, fritté à 950° et ayant une basicité de 0,1.
Fig. 5. — Réduction au méthane du minerai de Palazu, fritté à 1 050° et ayant une basicité de 0,1.
Fig. 6. — Réduction au méthane du minerai de Palazu, fritté à 950° et ayant une basicité de 0,3.
Fig. 7. — Réduction au méthane du minerai de Palazu, fritté à 1 050° et ayant une basicité de 0,3.

BIBLIOGRAFIE

1.. O. BOLGIU, SILVIU POP, E. MILITESCU, E. POPA, *Valorificarea minereurilor de fier sărace*. Lucrare efectuată în cadrul C.C.M. al Academiei R.P.R. (1957).
2. M. ISPAS, *Studiul reducerii minereurilor sărace de fier și silicioase din R.P.R.* Studii și cercetări de metalurgie, **II**, *3* (1957).
3. А. Н. ПОХВИСНЕВ, В. С. АБРАМОВ, И. И. КРАСАВЦЕВ, Н. К. ЛЕОНИДОВ, *Доменное производство*. Металлургиздат, Москва (1955), 222.
4. D. BRISCAN, *Lucrare de diplomă*. Aix la Chapelle, 1930.
5. M. CONSTANTINESCU, *Reducerea minereurilor de fier cu gaz metan*. Studii și cercetări de energetică, 1953.
6. CINDEA, KUHN, Buletinul Soc. Romîne de Chimie, *1—2*, 46 (1934).
7. M. RÎPEANU, *Utilizarea gazului natural în siderurgie și metalurgie*. Caiet selectiv, I.D.T. (1957).
8. KERPELY KÁLMAN, HAJTO NÁNDOR, HORVATH ZOLTAN, *Vaskohászati foljamatok és fizikai kémiájuk*. Akadémiai kiado, Budapest, 1953
9. РОСТОВЦЕВ, *Теория металлургических процессов*. Металлургиздат, Москва, 1956.
10. М. А. ПАВЛОВ, *Металлургия чугуна*. Металлургиздат, 1949.
11. A. SCORTECCI, *Rivoluzione industriale*, *44* (1956).

STUDIUL INFLUENȚEI DENSITĂȚII DE CURENT LA CATOD ȘI ANOD ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT LA ELECTROLIZA TOPITURILOR DE CRIOLIT-ALUMINĂ

DE

IOAN NIEDERKORN

INTRODUCERE

Studiul influenței densității de curent la catod și anod asupra randamentului de curent la obținerea aluminiului pe cale electrolitică are o mare importanță tehnico-economică. Totuși pînă acum nu au existat date certe referitoare la influența densității de curent asupra randamentului de curent. În efectuarea experiențelor de acest gen se adoptau adeseori, de la început, unele date care nu erau în concordanță cu specificul procesului studiat. De exemplu, extinderea la electroliza topiturilor de criolit alumină cu catod de aluminiu lichid, a ipotezei că la o densitate de curent egală cu zero, randamentul de curent este egal cu zero și poate avea numai valori pozitive, a cauzat erori la mulți cercetători. Noțiunea de densitate medie geometrică de curent ($D = \sqrt{D_a \cdot D_c}$) a constituit o piedică în realizarea unor experiențe în ultimii ani. În afară de aceasta, studiul influenței densității de curent asupra randamentului de curent la electroliza topiturilor de criolit-alumină a fost neglijat pînă în prezent. S-a încercat de asemenea să se stabilească relații matematice între randamentul de curent și diferiți factori care-l influențează. Complexitatea acestei probleme este confirmată de deosebirile de vederi care au apărut în ultimul timp în această privință.

După cum se știe, G.A. Abramov [1] a propus o formulă, care exprimă relația dintre densitatea de curent, randamentul de curent și distanța dintre poli

$$\eta = k^{\frac{1}{Dl}}, \qquad (1)$$

unde η este randamentul de curent, D—densitatea medie geometrică de curent, l—distanța dintre electrozi, k—un coeficient care depinde de temperatura și construcția băii de electroliză.

Mai tîrziu, G. A. Abramov și L. N. Lojkin [2] au introdus în formulă și temperatura

$$k = \left(\frac{t_1 - t}{t_1 - t_2}\right)^n, \tag{2}$$

unde t este temperatura electrolitului, t_1 și t_2 sînt temperaturile de fierbere și de topire a electrolitului, n este o constantă ținînd seama de construcția băii de electroliză, de compoziția electrolitului și alți factori.

A. L. Rotinian [3] a arătat că formula lui G. A. Abramov nu corespunde unor idei juste cu privire la randamentul de curent. Ipotezele teoretice ale lui A. L. Rotinian (ca și datele experimentale expuse mai jos) arată că densitatea de curent nu poate fi pozitivă cît timp viteza de separare a metalului la catod nu devine egală cu viteza de dizolvare a acestuia în electrolit. Formula lui G. A. Abramov nu reflectă această situație, întrucît randamentul de curent, conform ecuației (1) devine zero la valori infinit de mici ale densității de curent.

A. L. Rotinian a propus la rîndul său o formulă care exprimă randamentul de curent în funcție de diferiți factori

$$\eta = 1 - \frac{D_{cr}^k}{D^k}, \tag{3}$$

unde D_{cr} este densitatea critică de curent, la care randamentul de curent este nul, D—densitatea de curent la catod, k—coeficientul unghiular al curbei D' în punctul $D_{cr} = D$; unde $D' = \frac{D}{D_{cr}}$. Din lipsă de date experimentale autorul n-a izbutit să verifice această formulă la electroliza topiturilor de criolit-alumină.

În disputa dintre A. L. Rotinian și G. A. Abramov [4], [5] au rămas multe probleme în suspensie. Unele din ele au fost rezolvate în prezenta lucrare.

1. INFLUENȚA DENSITĂȚII DE CURENT LA CATOD ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT

În experiențele noastre randamentul de curent a fost determinat într-o celulă de electroliză ca aceea reprezentată schematic în figura 1.

Ca baie de electroliză a servit un pahar de grafit, care avea la partea inferioară un creuzet de corund pentru izolarea aluminiului depus la catod și a paharului de grafit.

Drept catod s-a folosit o granulă de aluminiu de 4,5 $\pm$ 0,05 g. De la ea, curentul era condus printr-un fir de molibden cu diametrul de 1 mm. Drept anod a servit suprafața interioară a paharului de grafit. Ca electrolit s-a folosit criolit 3 $NaF.AlF_3$, conținînd 16% (în greutate) Al_2O_3.

Pentru menținerea temperaturii necesare (1050°C) s-a folosit un cuptor electric cu creuzet.

Măsurătoarea s-a făcut în felul următor : granula de aluminiu cîntărită s-a introdus în electrolitul topit și s-a menținut acolo pînă la începerea electrolizei (timp de 5, 13 și 20 minute). După acest interval de timp, s-a trecut prin electrolit un curent electric timp de 10 minute. După aceea conținutul celulei a fost trecut în creuzetul de grafit.

După solidificarea electrolitului, s-a extras din el granula de aluminiu și s-a cîntărit împreună cu firul de molibden, pentru determinarea randamentului de curent.

Determinarea randamentului de curent pentru diferitele durate de menținere s-a făcut la o variație de curent de 1—9 A, ceea ce corespunde unei densități de curent de 0,17—1,50 A/cm².

Suprafața de lucru a catodului de aluminiu a fost considerată ca 60% din suprafața totală a granulei și firului de molibden adică de 6 cm². Suprafața totală a fost determinată după forma metalului solidificat în celulă.

Prin cîntărire s-a determinat variația totală a greutății metalului în timpul menținerii pînă la introducerea curentului și în timpul electrolizei. Aceste date sînt arătate în tabela 1.

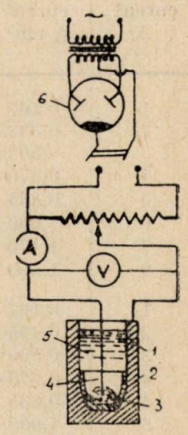


Fig. 1.—Celulă electrolitică și schema conexiunilor cu sursa de alimentare și aparatura de măsură. *1.* Pahar de grafit. *2.* Creuzet de corund. *3.* Catod de aluminiu. *4.* Conductor de molibden. *5.* Electrolit. *6.* Redresor de mercur.

Pentru a se putea calcula randamentul de curent pe baza datelor din tabela 1, trebuie luate în considerare numai acele variații ale greutății metalului, care au avut loc în timpul electrolizei. De aceea, din variația totală de greutate a catodului s-au scăzut pierderile de metale în timpul menținerii prealabile. Diferența obținută a fost raportată la cantitatea de metal depusă de curent în timp de 10 minute în virtutea legii lui Faraday. Rezultatele calculelor sînt date în figura 2 și tabela 1.

Din figura 2 se observă că la densități mici de curent randamentul este negativ, adică pierderile de metale în electrolit depășesc cantitatea depusă prin electroliză. În acest domeniu, curba are un minim (A_0). Creșterea densității de curent este însoțită de o creștere a randamentului de curent. La $D_c = 0{,}42$ A/cm² randamentul de curent este nul.

Creșterea mai accentuată a densității de curent duce la o creștere a greutății catodului și prin urmare, la o valoare productivă a randamentului de curent. În punctul A (fig. 2) mersul monoton al curbei suferă o schimbare. Curba coboară și trecînd în punctul B printr-un minim, începe să urce din nou. După cum se vede din figură, valoarea maximă a randamentului de curent depinde în mare măsură de durata menținerii prealabile în electrolit, adică de gradul de saturație al electrolitului cu metal.

Apariția maximului pe curba „densitate de curent-randament de curent" este condiționată de depunerea cationilor de sodiu. A b r a-

Tabela 1

Variația greutății metalului la catod în funcție de densitatea curentului și de menținerea prealabilă a metalului în electrolit

Intensitatea de curent A	Densitatea de curent A/cm²	Durata menținerii prealabile a metalului min	Variația greutății metalului de la catod			Randament de curent
			În tot timpul menținerii metalului în electrolit	În timpul menținerii prealabile	În timpul electrolizei	
1	0,167		−0,1514		−0,0914	−168,0
2	0,333		−0,1030		−0,0430	−43,0
3	0,500		−0,0279		+0,0321	+19,0
4	0,670	5	−0,0300	−0,0600	+0,0300	+13,0
5	0,835		0		+0,0600	+21,0
6	1,000		+0,0112		+0,0712	+20,7
7	1,170		+0,0672		+0,1272	+32,3
9	1,500		+0,1200		+0,1800	+36,0
1	0,167		—		—	—
2,7	0,465		−0,1053		+0,0026	+ 1,7
3	0,500		−0,0654		+0,0425	+25,0
4	0,670	13	+0,0243	−0,1079	+0,1321	+58,0
5	0,835		+0,0223		+0,1302	+46,7
6	1,000		+ 0,0429		+0,1508	+45,0
7	1,170		—		—	—
9	1,500		+0,1871		+0,3269	+65,0
1	0,167		−0,3652		−0,1504	−260,0
2	0,333		−0,2993		−0,0845	−75,0
3	0,500		−0,1506		+0,0542	+32,0
4	0,670		−0,0600		+0,1448	+65,0
4,5	0,750	20	−0,0228	−0,2048	+0,1820	+72,0
4,8	0,790		−0,0062		+0,1986	+74,0
5	0,835		+0,0130		+0,2178	+75,0
6	1,000		+0,0064		+0,2112	+63,0
7	1,170		+0,0660		+0,2700	+68,0
9	1,500		+0,1312		+0,3590	+75,0

mov și Emelianov [6] care au studiat electroliza amestecului de $AlCl_3$, NaCl, KCl au observat de asemenea un maxim care după cum au stabilit Abramov și Lojkin [7] corespunde saltului potențialului de electrod, de pe curba „intensitatea curentului — tensiunea". Acest lucru a fost explicat de ei ca fiind datorit începutului depunerii în masă a ionilor de sodiu.

În prezenta lucrare de asemenea au fost trasate curbele I—III, care sînt date în figura 3. Pe aceste curbe se observă clar un salt al potențialului, corespunzător maximului de pe curbele $\eta - D_c$. Prin urmare și în acest caz prezența maximului pe curbele $\eta - D_c$ cît și salturile de potențial pe curbele I — III pot fi interpretate ca o trecere de la depunerea cationilor de aluminiu la depunerea concomitentă a cationilor de aluminiu și sodiu.

În ultimul timp s-a stabilit că dizolvarea aluminiului în topiturile de criolit și alumină nu are loc doar sub forma unei „cețe de metal" ci sub forma unor ioni cu valențe inferioare aluminiului după reacția

$$2Al + Al^{3+} = 3Al^{+} \qquad (I)$$

S-a mai clarificat că, [8] depunerea ionilor de aluminiu la electroliză are loc în trepte, prin intermediul ionilor de aluminiu cu valență inferioară. În felul acesta, o dată cu mărirea duratei de menținere a metalului în

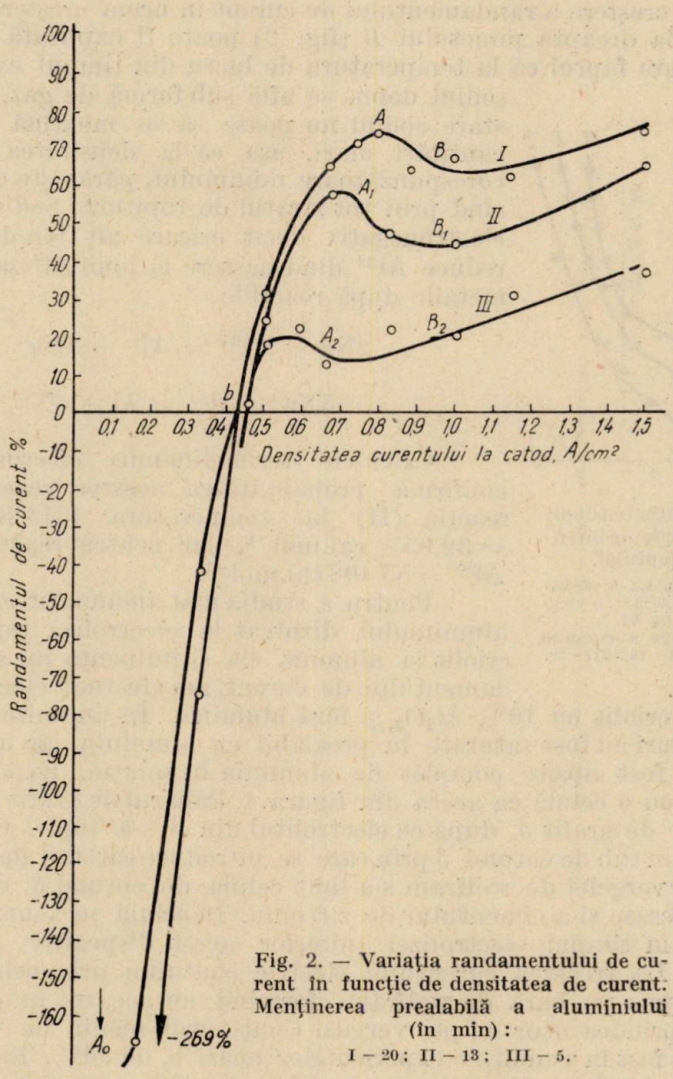


Fig. 2. — Variația randamentului de curent în funcție de densitatea de curent. Menținerea prealabilă a aluminiului (în min): I – 20; II – 13; III – 5.

electrolit se observă o deplasare a maximului de pe curba $\eta - D_c$ spre domeniul valorilor mai mari ale densității de curent.

Cu creșterea duratei de menținere a metalului în electrolit, crește și cantitatea de ioni monovalenți, astfel crescînd și înălțimea undei polarografice (fig. 3), care, după cum se știe, este proporțională cu concentrația ionilor ce se depun. Maximul care-i corespunde se deplasează la dreapta

de-a lungul axei densității curentului (vezi fig. 2). Valoarea absolută a maximului se explică prin aceea că sistemul metal-topitură se apropie de echilibru prin creșterea concentrației aluminiului dizolvat în topitură.

Noua creștere a randamentului de curent în urma creșterii densității curentului la dreapta punctului *B* (fig. 2) poate fi explicată dacă se ia în considerare faptul că la temperatura de lucru din timpul experiențelor sodiul depus se află sub formă de gaz. În această stare sodiul nu poate să se mențină la catod în cantități mari, așa că la densitatea de curent corespunzătoare minimului, părăsește catodul trecînd prin tot stratul de topitură. Sodiul fiind mai electronegativ decît oricare alt ion din topitură, reduce Al^{3+} dînd naștere la ionii Al^{+} sau aluminiu metalic după reacțiile

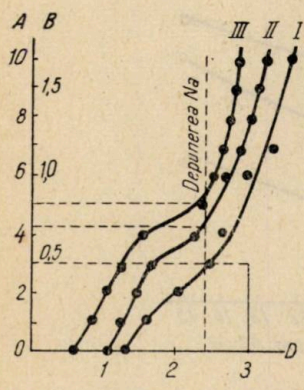


Fig. 3. — Variația tensiunii la celulă în funcție de intensitatea curentului.

A — Intensitatea (în A); *B* — densitatea curentului (în A/cm²); *C* — tensiunea (în V).
Menținerea prealabilă a metalului (în min): I — 5; II — 13; III — 20.

$$2Na + Al^{3+} = Al^{+} + 2Na^{+} \qquad (II$$

$$3Na + Al^{3+} = Al + 3Na^{+} \qquad (III)$$

Calculele termodinamice efectuate de noi confirmă probabilitatea acestor reacții. Pentru reacția (II) la temperatura 1313°K, $-\Delta F^{\circ} = 39\,955$ cal.mol^{-1}, iar pentru reacția (III), $-\Delta F^{\circ} = 55\,408$ cal.mol^{-1}.

Pentru a studia mai amănunțit comportarea aluminiului dizolvat la electroliza topiturilor de criolit și alumină cît și influența lui asupra randamentului de curent, am efectuat electroliza unei topituri de criolit cu 10% Al_2O_3 și fără alumină. În anumite experiențe aceste topituri au fost saturate în prealabil cu aluminiu, iar în altele, topiturile au fost lipsite complet de aluminiu în soluție. Experiențele au fost făcute cu o celulă ca aceea din figura 4. Paharul de grafit *1* s-a închis cu un capac de grafit *5*, după ce electrolitul din el s-a topit. Capacul de grafit avea un tub de corund *3* prin care se introduce catodul de wolfram *2*. La capătul vergelei de wolfram s-a lipit celula de corund *8*, cu ajutorul aluminei presate și a cimentului de zirconiu. În celulă se acumula aluminiul depus în timpul electrolizei (ulterior acest dispozitiv s-a dovedit de prisos). La trecerea curentului electric continuu prin celulă, aluminiul s-a depus pe bara de wolfram, formînd cu aceasta un aliaj fragil, care se desprindea ușor de pe vergea. Conținutul mediu de wolfram în acest aliaj a fost în condițiile experiențelor noastre, de 50%. Randamentul de curent la catod s-a determinat prin diferența dintre greutatea catodului înainte și după experiență. Rezultatele acestor experiențe sînt date în tabela 2.

Influența aluminiului dizolvat (Al^{+}) apare mai clară din comparația electrolizei criolitului pur și a criolitului saturat în prealabil cu aluminiu. În cel de-al doilea electrolit, randamentul de curent a fost în medie cu 65% mai mare decît în primul. În topiturile cu alumină, prezența aluminiului

Tabela 2

Influența aluminiului în soluție asupra randamentului de curent la electroliza topiturilor de criolit și alumină

Intensitatea curentului	Densitatea de curent A/cm²	Tensiunea la borne V	Conținutul de Al_2O_3 în topitură % greut.	Durata dizolvării metalului în topitură min	Randamentul de curent %	Durata electrolizei min
3,70	0,75	1,98	9,5	0,0	43,0	10
3,20	0,60	1,97	9,5	0,0	30.0	10
2,50	0,55	1,98	9,5	0,0	35,0	10
3,60	0,77	2,00	9,5	30.0	67,0	10
3,20	0,80	2,00	9,5	30,0	49,0	10
2,50	0,50	1,98	9,5	30,0	40,2	5
2,45	0,48	2,00	9,5	30,0	53,0	10
2,45	0,48	2,03	9,5	30,0	68,0	10
2,50	0,48	2,00	0.0	0,0	9,5	10
1,50	0,27	1,70	0,0	0,0	2,5	10
2,40	0,48	0,70	0.0	30,0	70,0	10
2,55	0,55	0,70	0,0	30,0	75,0	9,2

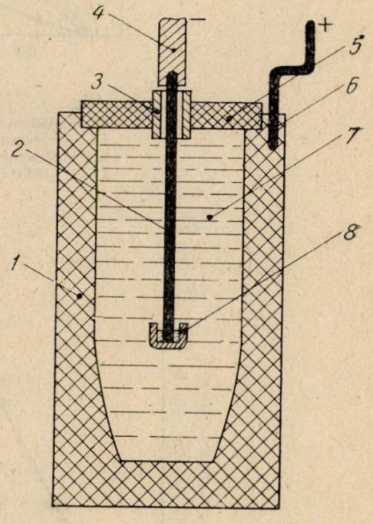
în soluție face să crească randamentul de curent. Acest lucru poate fi explicat prin depunerea ionilor Al^+ pentru reducerea cărora pînă la stadiul de metal (Al^0) sînt necesari doi electroni mai puțin decît pentru ionii Al^{3+}.

În cazul electrolizei topiturilor de electrolit cu aluminiu în soluție la densități mici de curent are loc numai următorul proces

$$Al^+ + e = Al \qquad (IV)$$

Valorile randamentului de curent la aceste experiențe ne determină să afirmăm că la electroliza topiturilor de criolit-alumină, conținînd și ioni Al^+ (la densitățile de curent studiate) are loc depunerea simultană a ionilor Al^+ și Al^{3+}. Acest lucru este confirmat și de curbele I—IV (fig. 5 curbele II și III).

Dacă la electroliza criolitei are loc depunerea ionilor Al^+, adoptînd în calcule un echivalent electrochimic de 0,336, se poate obține un randament de curent de peste 100%. În figura 6 sînt date rezultatele unor determinări mai exacte a randamentului de curent la electroliza unei topituri analoge. Randamentul de curent depășește într-adevăr uneori valoarea de 100% dar numai la electrolize de durată redusă. Pentru explicarea acestui fapt trebuie să se țină seama de următoarele : 1) În cazul electrolizei de



1- Pahar grafit
2- Catod de wolfram
3- Tub de corund
4- Catod
5- Capac de grafit
6- Anod
7- Electrolit
8- Celulă de corund

Fig. 4. — Celulă electrolitică pentru studiul influenței aluminiului în soluție asupra randamentului de curent.

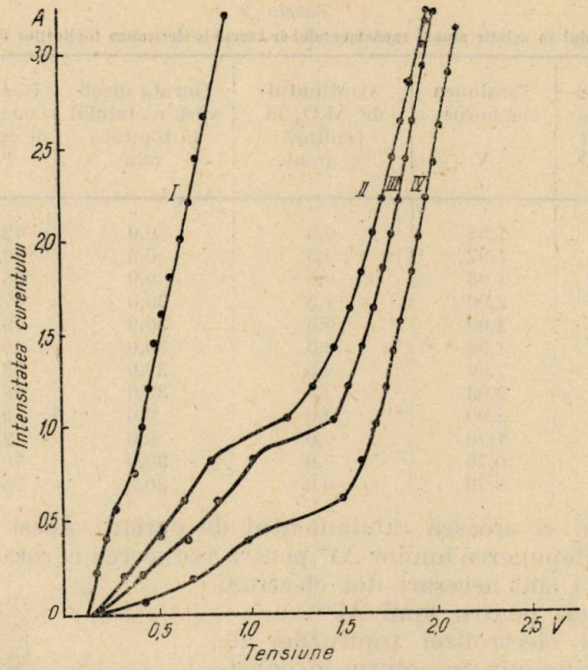


Fig. 5. — Curbele I — V ale topiturilor:
I — Sistemul criolit-aluminiu în soluție;
II — Sistemul criolit-Al_2O_3-aluminiu în soluție;
III — Sistemul criolit-Al_2O_3;
IV — Criolit pur.

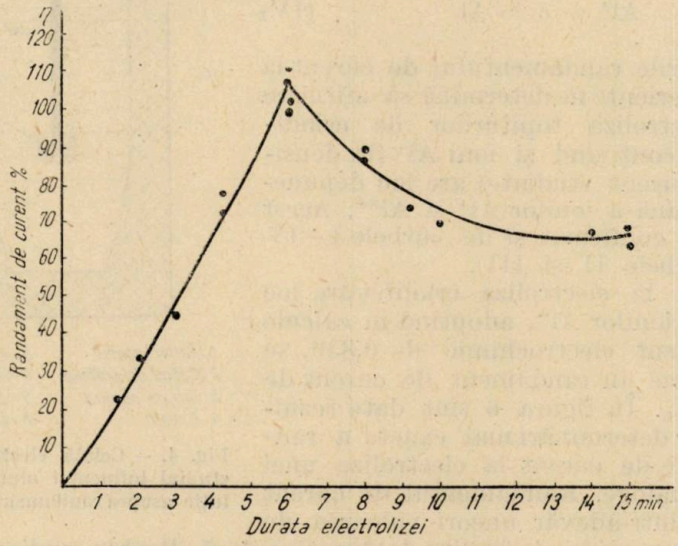


Fig. 6. Randamentul de curent la electroliza topiturilor din sistemul criolit-aluminiu în soluție.

durată mică se depune o cantitate mică de metal. 2) În toate experiențele pierderile inevitabile de aluminiu la curățirea catodului sînt aproximativ aceleași, prin urmare cu cît este mai mică durata electrolizei, cu atît se reduc mai intens pierderile inevitabile randamentului de curent. Pe de altă parte, cu prelungirea duratei electrolizei are loc o reducere a conținutului de Al^+ în catolit și o creștere a cantității de aluminiu oxidat la suprafața topiturii, ceea ce desigur reduce randamentul de curent.

Rezultatele acestor experiențe sînt încă o dovadă că aluminiul se dizolvă în criolit cu formare de ioni monovalenți, Al^+. Acești ioni își depun sarcinile la catod cu un consum mai mic de energie decît Al^{3+}, în cazul cînd au în topitură o activitate suficientă.

Pentru cele patru topituri studiate am tras curbele I—IV (fig. 5). În această figură se observă că din topiturile de tipul criolit-aluminiu în soluție (I), la potențialul minim de aproximativ 0,2 V se depun numai ioni Al^+, ceea ce corespunde întru totul cu valorile randamentului de curent obținut la electroliza topiturilor din acest sistem. În topiturile sistemului criolit — 9,5% Al_2O_3 — aluminiu în soluție (II), depunerea ionilor începe la potențiale mai mici decît în topiturile din sistemul criolit 9,5% Al_2O_3 (III). Valorile potențialului de depunere a ionilor Al^+ și Al^{3+} au fost apropiate în experiențele noastre și de aceea ele nu pot fi distinse pe curbele I — IV. La valorile maxime ale potențialului are loc depunerea ionilor din criolitul (IV).

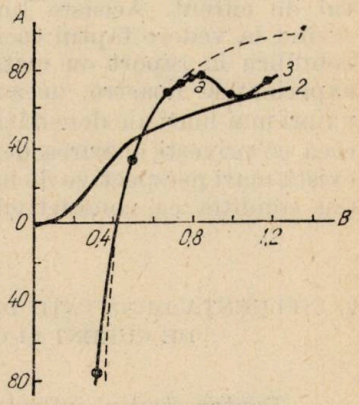


Fig. 7. — Comparația între formulele lui Rotinian și Abramov și datele experimentale.

A — Randamentul de curent (în %); *B* — densitatea de curent *D*(în A/cm²). Curbele au fost trasate:
1. pe baza formulei lui Rotinian;
2. pe baza formulei lui Abramov;
3. pe baza datelor exprimentale.

Datele experimentale obținute de noi oferă posibilitatea de a verifica formula lui Rotinian (3) și Abramov (1), pentru electroliza topiturilor de criolit-alumină. Pentru aceasta au fost luate datele obținute după o menținere de 20 minute a metalului în topitură. După determinarea constantelor empirice $D_{cr} = 0{,}42$ A/cm² și $K = 2{,}2$ a fost obținută relația exprimată prin ecuația (4) (fig. 7, curba 1)

$$\eta = 1 - \frac{0{,}15}{D^{2.2}}. \qquad (4)$$

Pentru trasarea curbei după formula lui Abramov în ecuația (2) s-a luat $n = 16$. Din figura 7 se observă că formula lui Rotinian corespunde mai mult cu datele experimentale decît formula lui Abramov. De asemenea, se observă cu ușurință că în cazul alegerii mai favorabile a coeficientului K în formula lui Abramov, randamentul de curent calculat după ea corespunde datelor experimentale numai pe un interval de variații a densității de curent.

În urma studiului influenței densității de curent la catod asupra randamentului de curent, se pot face unele recomandări pentru obținerea aluminiului pe cale industrială prin electroliza topiturilor de criolit-alumină.

La condițiile de uzină, densitatea curentului la catod este de 0,5 A/cm^2. Pe baza datelor experimentale se poate afirma că ea poate fi mărită cel puțin la valoarea de 1,0 A/cm^2 ceea ce ar mări în mod remarcabil randamentul de curent. Această limită este determinată de depunerea sodiului. Avînd în vedere faptul că în condițiile de uzină topitura este aproape de echilibru în raport cu metalul și electrolitul este mai acid decît cel din experiențele noastre, această limită poate fi deplasată în direcția unor valori mai mari ale densității de curent. Prin urmare, există mari rezerve în ceea ce privește mărirea densității de curent la catod. În această privință există mari perspective de intensificare a băilor de electroliză a aluminiului (cu condiția ca conductivitatea electrică a electrolitului să fie mărită).

2. INFLUENȚA DENSITĂȚII DE CURENT LA ANOD ASUPRA RANDAMENTULUI DE CURENT ȘI COMPOZIȚIEI GAZELOR DE LA ANOD

Pentru studiul influenței densității de curent la anod asupra randamentului de curent, am efectuat o serie de experiențe cu două celule de electroliză mult deosebite între ele. În ambele băi, electroliza a avut loc în topitură de criolită, care a fost obținut din AlF_3 și NaF, $\left(\frac{NaF}{AlF_3} = 3\right)$ cu un adaos de 10% Al_2O_3.

Înainte de începerea electrolizei, topiturile au fost saturate timp de 15 minute cu aluminiu.

Pentru experiențe s-a folosit o celulă de tip creuzet (fig. 8) cu aluminiu topit (aprox. 10 g) care a servit drept catod *2*. Curentul era condus de la el printr-o sîrmă de wolfram *9* (prin borna *6*), protejată printr-un tub de corund *8*.În creuzetul de grafit *1* s-a fixat creuzetul de corund *3* și apoi tubul de corund *5*, care izola electrolitul *4* de creuzetul de grafit, alimentat cu curent prin conductorul *7*.

După dorință, densitatea de curent de la anodul celulei poate fi modificată prin schimbarea înălțimii inelului de grafit *10*, respectiv a suprafeței anodului.

În acest timp intensitatea și densitatea curentului de la catod a rămas aceeași, deoarece suprafața catodului de aluminiu a rămas constantă, greutatea lui nesuferind schimbări. Metoda de experimentare și de determinare a randamentului de curent a fost analogă cu aceea descrisă mai sus, la determinarea influenței densității curentului la catod asupra randamentului de curent.

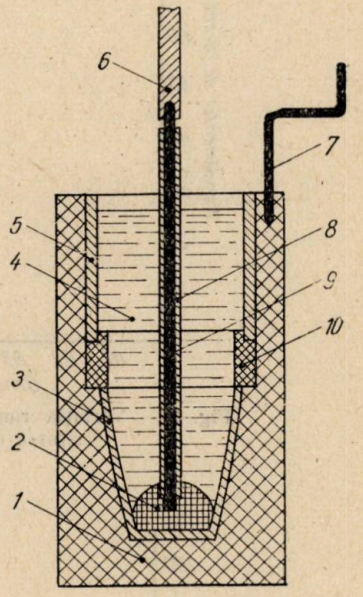
S-au efectuat trei serii de electroliză cu o durată de 25 minute, la 1040 $\pm$ 5°C.

În prima serie densitatea curentului la anod a fost de aproximativ 0,16 A/cm^2, în a doua 0,33 — 0,41 A/cm^2, iar densitatea curentului la catod

a variat de la 0,40 la 0,9 A/cm². În figura 9 este dată variația randamentului de curent în funcție de densitatea curentului la catod și anod, așa cum rezultă din datele experimentale. După cum se observă, cu scăderea lui D_c, randamentul de curent scade, cu creșterea densității de curent la anod de la 0,16 la 0,41 A/cm² randamentul de curent scade cu 2/3 și chiar mai mult. În figura 9 curba I trece mai sus de curba II. În figura 10 sînt date rezultatele celei de a treia serii de experiențe, în care densitatea curentului la anod a variat în limitele de la 0,16 pînă la 0,41 A/cm², iar densitatea curentului la catod a avut valoarea constantă de 0,75 A/cm². În aceste experiențe randamentul de curent scade aproape proporțional cu creșterea densității curentului la anod.

Pentru înlăturarea unor inconveniente de ordin constructiv ale celulei (vezi fig. 8) și pentru determinarea concomitentă a randamentului de curent la catod și anod precum și a compoziției gazelor de la anod, am construit un nou electrolizor de laborator (fig. 11).

Electrolizorul a constat din două ansamble : electrolitul topit *12*, catodul de aluminiu *2* de aproximativ 80 g introdus într-un pahar de corund *3*, așezat la rîndul său într-un pahar de oțel *1*, închis ermetic cu un capac de oțel *4* în care s-a montat anodul de grafit *9* și un tub pentru evacuarea gazelor la anod. Prin același tub s-a introdus și curentul la anod. Prin anod s-a trecut o vergea de cărbune *7*, izolat printr-un tub de corund *8* care servește drept conducător pentru curentul negativ. Partea de anod care nu are atingere cu electrolitul a fost închisă cu un tub de corund *10*.



1-Creuzet de grafit
2-Catod de Al lichid
3-Creuzet de corund
4-Electrolit
5-Tub de corund
6-Bornă
7-Conductor
8-Tub de corund
9-Sîrmă de wolfram
10-Inel de grafit

Fig. 8. — Celulă electrolitică pentru studiul influenței densității de curent asupra randamentului de curent.

Metoda de experimentare a fost următoarea : după topirea criolitului ce conține 10% Al_2O_3, s-a introdus în paharul de corund o granulă de aluminiu cîntărită cu precizie. Restul electrolizorului s-a încălzit în alt cuptor, în curent de azot, pentru a feri de oxidare suprafața de contact prelucrată între capac *4* și pahar *10*. După atingerea temperaturii necesare (1015 ± 5°C), paharul de corund cu electrolitul din el a fost introdus în paharul de oțel închis cu un capac *4*. După cuplarea curentului de 7,5—8,0 A, electroliza a durat 35—40 minute. Gazele de la anod au fost evacuate printr-un tub și un refrigerent cu ajutorul unui aspirator care menținea o presiune de 20 mm col.apă. După decuplarea curentului, electrolizorul s-a deschis turnîndu-se într-o lingotieră conținutul paharului

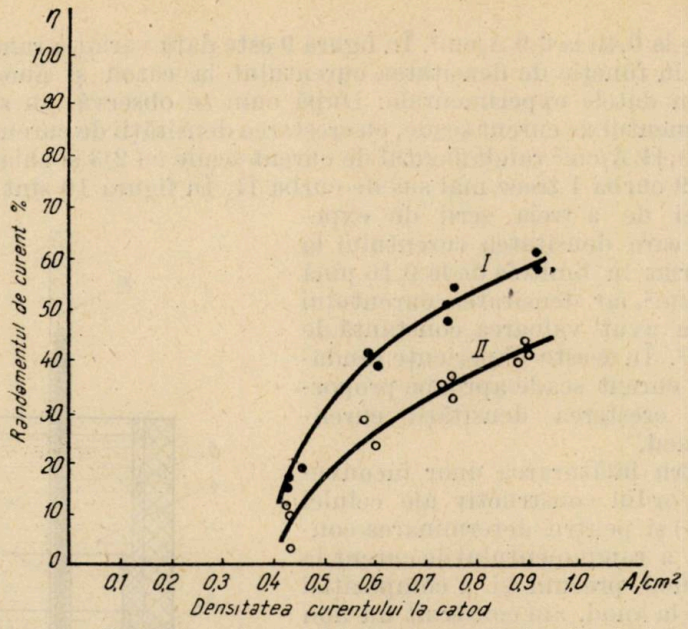


Fig. 9. — Variația randamentului de curent în funcție de densitatea curentului la catod și anod.

I — D_a = 0,15 A/cm²;
II — D_a = 0,40 A/cm².

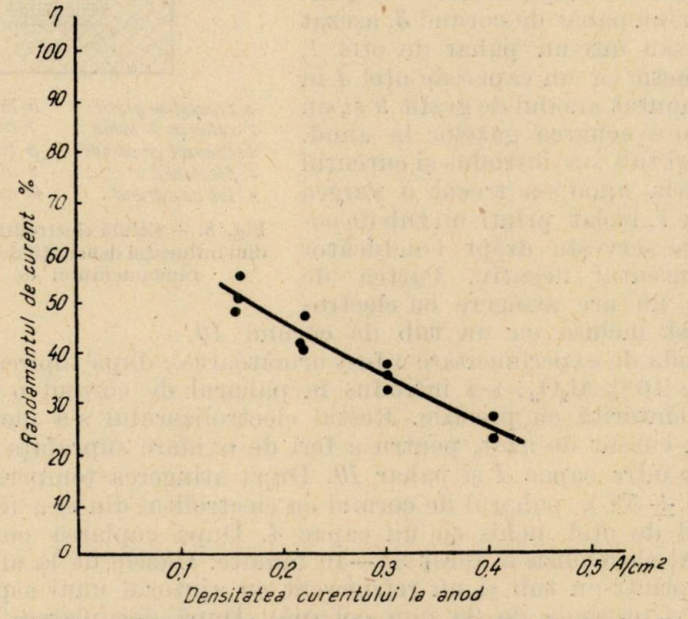
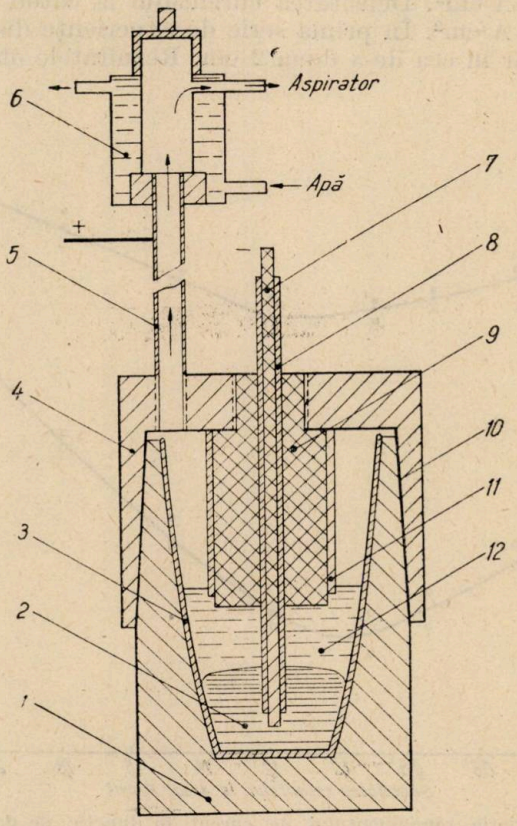


Fig. 10. — Variația randamentului de curent în funcție de densitatea curentului la anod.

de corund. Pentru determinarea randamentului de curent la catod, aluminiul extras din electrolitul solidificat s-a mai cîntărit o dată. La calculul randamentului de curent s-a ţinut seama de pierderile de aluminiu care



1- Pahar de otel
2- Catod de aluminiu
3- Pahar de corund
4- Capac de oţel
5- Tub
6- Răcitor
7- Vergea de cărbune
8- Tub de corund
9- Anod de grafit
10- Tub de corund
11- Electrolit topit
12- Electrolit

Fig. 11. — Electrolizor pentru studiul influenţei densităţii de curent la anod asupra randamentului de curent şi compoziţiei gazelor dela anod. $D_c = 0{,}75$ A/cm².

au avut loc înainte de electroliză precum şi de aluminiul care a rămas în electrolit după electroliză în soluţie.

Pentru determinarea randamentului de curent, la anod s-a măsurat volumul gazelor obţinute. Cu ajutorul aparatului VTI-*1* s-a analizat compoziţia gazului obţinut. Pe baza acestor date s-a calculat cantitatea de oxigen, care a servit la determinarea randamentului de curent la anod.

Prin metoda descrisă mai sus s-au efectuat două serii de experienţe. În ambele serii de experienţe densitatea curentului la anod a variat în funcţie de variaţia suprafeţei anodului (la o intensitate constantă) de la 0,25 pînă la 2,2 A/cm². Densitatea curentului la catod a avut valoarea constantă de 0,8 A/cm². În prima serie de experienţe distanţa dintre poli a fost de 4 cm iar în cea de-a doua 2 cm. Rezultatele obţinute în ceea ce

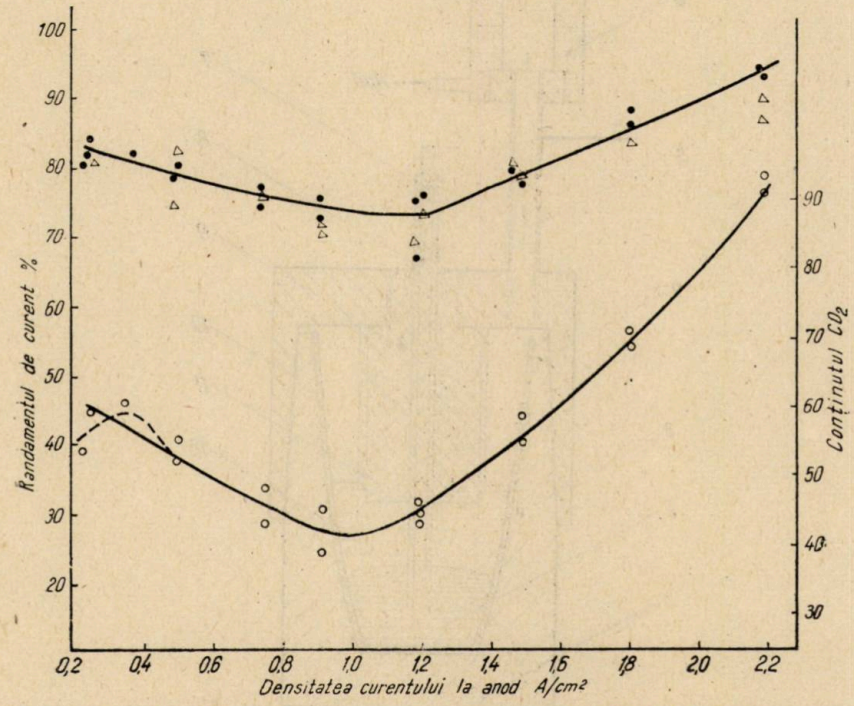


Fig. 12. — Variaţia randamentului de curent în funcţie de densitatea curentului la anod la o distanţă de 4 cm între poli.

priveşte randamentul de curent şi compoziţia gazelor de la anod sînt date în figurile 12 şi 13. Rezultatele obţinute pentru $l = 4$ cm sînt date în figura 12, din care reiese că o dată cu creşterea densităţii de curent la anod, randamentul de curent scade cu 7% atingînd minimul pentru $D_a = 1{,}2$ A/cm², apoi creşte o dată cu D_a. În figura 13 sînt date rezultatele obţinute pentru $l = 2$ cm. În figura 13 se observă că o dată cu creşterea densităţii de curent la anod pînă la 1,6 A/cm² randamentul de curent scade în mod apreciabil (cu 22%), iar apoi creşte întrucîtva.

Toate variaţiile randamentului de curent din ambele serii de experienţe s-au reflectat asupra compoziţiei gazelor. Micşorînd randamentul de curent, conţinutul de CO_2 în gazele anodice scade şi vice-versa.

După cum se observă în figurile 12 şi 13, randamentul de curent la catod şi anod este egal (în limitele erorii experienţelor).

Din datele din figurile 12 şi 13 reiese că o dată cu creşterea densităţii de curent la anod (pentru $l = 2$ cm) randamentul de curent scade mai intens, minimul atingîndu-se la densităţi mai mari de curent decît în cazul unei distanţe mai mari între electrozi (atunci cînd $l = 4$ cm). În cel de-al doilea caz valorile absolute ale randamentului de curent depăşesc pe cel din primul caz în medie cu 20%. La compararea datelor din

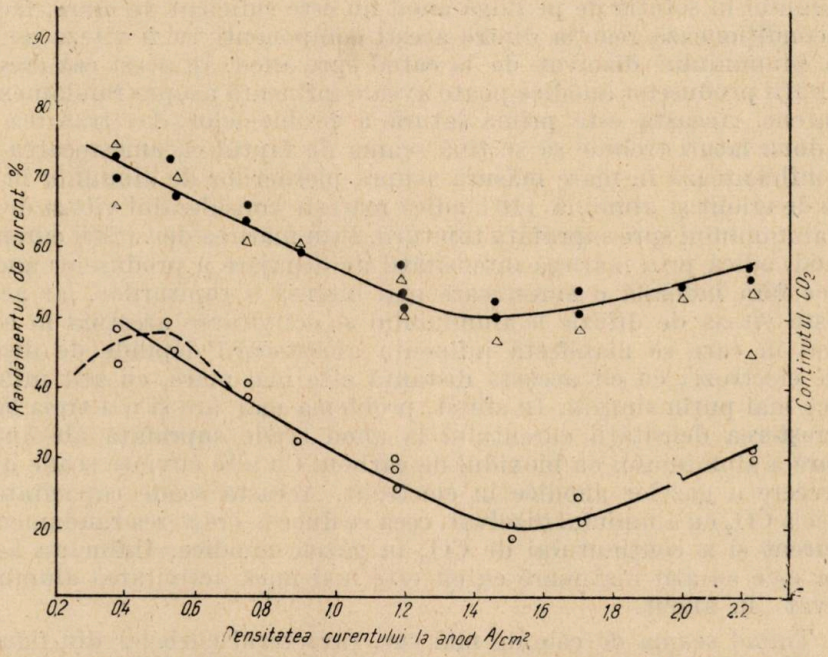


Fig. 13. — Variaţia randamentului de curent în funcţie de densitatea curentului la anod la o distanţă de 2 cm între poli.

figurile 12 şi 13 cu cele din figura 10 se observă că creşterea densităţii curentului la anod are o influenţă mai mare asupra mişcării randamentului de curent, în cazul folosirii celulei din figura 8, decît în cazul folosirii celui de-al doilea electrolizor (fig. 10).

La aprecierea rezultatelor date în figurile 12 şi 13 trebuie să se aibă în vedere următoarele :

1) Electroliza a avut loc într-o topitură nesaturată cu aluminiu în soluţie, deci activitatea aluminiului în soluţie a scăzut de la suprafaţa metalului înspre suprafaţa topiturii.

2) Creşterea densităţii curentului la anod s-a obţinut prin micşorarea suprafeţei anodului, la o intensitate constantă de curent.

Deoarece la aceeaşi intensitate de curent se dezvoltă în unitatea de timp aceeaşi cantitate de oxigen indiferent de mărirea suprafeţei anodului, o dată cu creşterea densităţii curentului la anod, creşte şi intensitatea de degajare a gazelor la anod. Creşterea intensităţii de degajare a produselor la anod duce la creşterea activităţii lor în unitatea de volum

al anolitului, deoarece după cîte se pare, creşterea distanţei parcurse de moleculele de CO_2 de la anod în direcţia electrolitului datorită creşterii energiei sale cinetice duce la creşterea posibilităţii de ciocnire a ionului Al^+ cu CO_2. La o activitate corespunzătoare a aluminiului din soluţie urmează o scădere a conţinutului de CO_2 în gazele anodice şi a randamentului de curent la ambii electrozi. În cazul cînd activitatea aluminiului în soluţia de pe lîngă anod nu este suficient de mare, factorul care condiţionează reacţia dintre aceşti componenţi va fi viteza de difuzie a aluminiului dizolvat de la catod spre anod. În acest caz creşterea activităţii produselor anodice poate avea o influenţă asupra randamentului de curent. Aceasta este prima latură a problemelor. La tratarea celei de-a doua laturi trebuie să se ţină seama de faptul că amestecarea topiturii influenţează în mare măsură asupra pierderilor de aluminiu în topiturile de criolit şi alumină [10], adică măreşte considerabil viteza de difuzie a aluminiului spre suprafaţa topiturii. Prin mărirea densităţii curentului la anod, adică prin mărirea intensităţii de degajare a produselor anodice, are loc fără îndoială o amestecare mai intensă a topiturilor, iar aceasta măreşte viteza de difuzie a aluminiului şi activitatea acestuia în anolit. Gradul în care se manifestă influenţa amestecării depinde de distanţa dintre electrozi; cu cît această distanţă este mai mare, cu atît influenţa se face mai puţin simţită. În sfîrşit, problema mai are şi o a treia latură. Cu creşterea densităţii curentului la anod scade suprafaţa absolută de oxidare a aluminiului cu bioxidul de carbon. Cu alte cuvinte scade durata de trecere a gazelor anodice în electrolit. Aceasta scade capacitatea de reacţie a CO_2 cu aluminiul dizolvat, ceea ce duce la creşterea randamentului de curent şi a conţinutului de CO_2 în gazele anodice. Influenţa acestui factor este cu atît mai mare cu cît este mai mică activitatea aluminiului dizolvat în anolit.

Ţinînd seama de cele de mai sus, caracterul curbelor din figura 12 poate fi explicat prin activitatea redusă a aluminiului în zona din apropierea anodului.

Distanţa mare dintre electrozi reduce influenţa amestecării electrolitului prin creşterea intensităţii de degajare a produselor anodice şi a activităţii lor în urma creşterii densităţii curentului. La $D_a = 1{,}2$ A/cm² micşorarea suprafeţei de oxidare a aluminiului dizolvat acoperă influenţa produselor anodice şi ca urmare se observă o creştere a randamentului de curent şi a conţinutului de CO_2 în gazele anodice.

Caracterul curbelor din figura 13 suferă o schimbare la o distanţă mult mai mică între poli, activitatea aluminiului dizolvat în anolit fiind mai mare. În acest caz, amestecarea şi creşterea activităţii produselor anodice în urma creşterii densităţii de curent au o influenţă mai mare. În urma acestui fapt are loc o creştere a probabilităţii ca CO_2 să reacţioneze cu Al^+ şi o scădere a randamentului de curent. La densităţi mari de curent ($D_a = 1{,}5$ A/cm²), adică în cazul cînd anodul are o suprafaţă mică, suprafaţa de oxidare şi durata reacţiunii dintre componenţi se micşorează atît de mult, încît factorul principal devine acesta din urmă şi randamentul de curent creşte.

Influența relativ mare a densității de curent la anod asupra randamentului de curent (fig. 10) în experiențele cu celula din figura 8 se explică prin aceea că produsele degajate la anod, circulînd în sensul difuziei aluminiului dizolvat, face să crească viteza de difuzie a acestuia înspre suprafața de oxidare a metalului cu aerul, care rămîne tot timpul aceeași. Prin urmare în urma creșterii densității curentului la anod nu are loc de fapt o micșorare a suprafeței de oxidare a aluminiului dizolvat, ci o creștere considerabilă a vitezei de difuzie și duratei interacțiunii dintre CO_2 și Al^+.

Pe baza rezultatelor obținute de noi pot fi explicate cele cîteva experiențe contradictorii la prima vedere efectuate pentru studiul influenței densității curentului la anod asupra randamentului de curent. În aparențele lui Gy. Szekér [11], la un curent de 7,5 A se observă o creștere a randamentului de curent paralel cu creșterea densității curentului la anod, iar la o intensitate de 15 A, randamentul de curent scade în oarecare măsură, deși variația lui D_a este aceeași. Autorul nu explică însă acest fenomen. Dacă se ia în considerare faptul că pentru menținerea densității de curent în condițiile unei creșteri însemnate a intensității curentului a trebuit mărită suprafața anodului și alți parametri ai celulei, datele lui Gy. Szekér apar foarte naturale.

Datele lui A. F. Alabîșev [12] din care reiese că la electroliza $PbCl_2$ densitatea curentului la anod nu influențează asupra randamentului de curent și experiențele lui G. A. Abramov și V. C. Zerneakov [13] (în care s-a făcut electroliza unei topituri cu aproximativ aceeași compoziție), din care rezultă că, creșterea densității de curent la anod este însoțită de o creștere a randamentului de curent, ceea ce poate fi explicat prin complexitatea fenomenului urmărit.

La extinderea concluziilor noastre asupra obținerii industriale a aluminiului, trebuie remarcate unele inconveniente ale modelării adoptate în experiențele noastre :

1) În electrolizoarele industriale, echilibrul dintre electrolit și aluminiu este mai aproape de saturarea topiturii cu metal decît în electrolizoarele noastre.

Prin urmare activitatea aluminiului în soluție este mai mare.

2) În electrolizoarele industriale suprafața electrozilor este mult mai mare decît în modelele noastre, în raport cu distanța dintre poli, adică

$$\left[\frac{S_A}{l}\right]_{ind} \gg \left[\frac{S_A}{l}\right]_{exp}$$

unde

S_A este suprafața anodului ;

l, distanța dintre poli.

Prin aceasta se creează condiții favorabile pentru o amestecare mai intensă a electrolitului în cazul cînd se mărește densitatea curentului la anod. În acest caz creșterea activității produselor anodice duce la o scădere însemnată a randamentului de curent. De aceea, în condițiile electrolizoarelor industriale creșterea densității curentului la anod cau-

zează o scădere mai intensă a randamentului de curent decît în experienţele noastre. Atingerea unor valori atît de mari ale densităţii curentului, la care randamentul de curent să crească din nou ni se pare puţin verosimilă în condiţiile reale. De aceea, micşorarea densităţii curentului la electrolizoarele industriale şi menţinerea ei la valoarea constantă la catod trebuie să ducă la creşterea randamentului de curent. În această privinţă este raţională încercarea care s-a făcut la uzina de aluminiu Dneprovsk, ca prin mărirea dimensiunilor anodului să se obţină o creştere a randamentului de curent [14].

3. PROCESUL ANODIC ŞI LEGĂTURA ÎNTRE COMPOZIŢIA GAZELOR ANODICE CU RANDAMENTUL DE CURENT

Datorită legăturii constante între randamentul de curent şi compoziţia gazelor de la anod se pot face cîteva aprecieri referitor la procesele care au loc la suprafaţa anodului de cărbune la electroliza topiturilor de criolit şi alumină.

În studiul potenţialelor de la electrozii de cărbune apare mereu factorul de depolarizare datorit oxidării anodului de către oxigenul care se degajă. De aceea, proporţiile şi caracterul depolarizării reprezintă două laturi esenţiale ale acestei probleme.

În general, în cazul arderii obişnuite a carbonului sînt posibile următoarele reacţii :

$$O_2 + C = CO_2 \qquad (V)$$

$$1/2\ O_2 + C = CO \qquad (VI)$$

$$CO_2 + C = 2\ CO \qquad (VII)$$

După teoria arderii carbonului, [15] la 1000°C, adică la o temperatură apropiată de aceea la care are loc electroliza topiturilor de criolit şi alumină, în faza gazoasă se află aproape numai CO pur.

În realitate, la electroliza topiturilor de criolit şi alumină, componentul principal al gazelor anodice este CO_2. Numai acest fapt, luat singur, constituie un argument puternic în favoarea ipotezei că procesul de oxidare electrolitică a anodului de carbon se deosebeşte în mod esenţial de arderea obişnuită a carbonului.

Ipoteza modernă a arderii carbonului se bazează pe caracterul stadial al acestui proces. La reacţia oxigenului cu carbonul, atomii de la suprafaţa cristalelor de grafit nu au aceeaşi comportare. Energia lor de legătură cu reţeaua cristalină este diferită. În funcţie de aceste condiţii, rezultatul absorbţiei chimice a oxigenului la suprafaţa grafitului va fi formarea complecşilor oxicarbonici mai mult sau mai puţin stabili. Prin ciocnirea permanentă a moleculelor de oxigen aceste complexe vor fi distruse. Ca rezultat al distrugerii complecşilor formaţi prin acţiunea de absorbţie chimică de la suprafaţa grafitului, se desorbe CO sau CO_2 în funcţie de proprietăţile punctului unde s-a petrecut ciocnirea. În consecinţă, produsul primar al arderii obişnuite a carbonului poate fi amestecul de gaze CO şi CO_2. În decursul arderii creşte treptat presiunea parţială

a CO și CO_2 deci și probabilitatea reacției inverse a gazelor cu grafitul. Molecula de CO_2 avînd un oarecare moment de dipol este atrasă de atomii liberi din rețeaua grafitului. Ca rezultat al acestei reacții, din molecula de CO_2 se rupe legătura între un atom de oxigen și carbon, degajîndu-se CO. Aceasta este binecunoscuta reacție a lui Boudoire care crește o dată cu creșterea temperaturii.

Deși la oxidarea electrochimică a anodului format din grafit caracterul general al mecanismului de oxidare rămîne același, unele condiții totuși diferă esențial. La electroliză se degajă oxigen atomic a cărui activitate chimică este mult mai mare decît a moleculei de oxigen. Prin urmare, acțiunea lui de distrugere a complecșilor oxicarbonici poate să fie mult mai energică decît a moleculei de oxigen. În acest caz, oxidarea are loc probabil pînă la capăt formînd ca produs numai CO_2.

La electroliză durata de „libertate" a atomilor de carbon pe suprafața grafitului, este mult mai mică. Oxidarea anodului se petrece în mod forțat în comparație cu arderea obișnuită a grafitului. Pe de altă parte, la electroliză între molecula de CO_2 și carbonul anodului, se formează o barieră electrochimică formată din anioni oxigenați. Din această cauză, este puțin probabilă reacția secundară între CO_2 și carbonul anodului.

Cu toate acestea, în prezent există două puncte de vedere asupra provenienței oxidului de carbon în gazele anodice. Aceste două puncte de vedere se deosebesc prin aceea că, potrivit primului punct de vedere CO este numai un produs de reducere a lui CO_2 cu aluminiu dizolvat în topitură, iar după cel de-al doilea, pe lîngă aceasta mai are loc și o reacție secundară între CO_2 și carbonul anodului. Unii presupun că reacția lui Boudoire nu are dezvoltare însemnată din motive cinetice, alții iau ca punct de plecare particularitățile electrochimice ale depunerii oxigenului la anodul de cărbune. Trebuie însă remarcat că la tratarea factorilor cinetici privind calculul duratei de contact dintre CO_2 și anodul din băile industriale de electroliză, există divergențe esențiale. Așa de exemplu A. V a j n a [18] găsește pe baza unor calcule hidrodinamice, 2,6 secunde, în timp ce P. P r u v o t [19] găsește că durata de contact este de 36 secunde. Înlocuind în formula $0{,}01\ t = \log\left(\frac{1}{1-CO}\right)$ care exprimă conținutul de CO în faza gazoasă, relația $t = 2{,}6$ s și 36 s, obținem respectiv 5 și 90% CO. Această diferență mare este încă un argument în favoarea tratării problemei reducerii CO_2 cu carbonul anodului de pe pozițiile electrochimiei.

P e a r s o n și W a d d i n g t o n [20] precum și S c h a d i n g e r [21], studiind consumul de carbon la electroliza topiturilor de criolit și alumină, demonstrează în mod experimental că apariția oxidului de carbon în gazele anodice se datorește numai reducerii CO_2 cu aluminiul dizolvat în topitură. De aceea, pierderile de oxigen trebuie să fie echivalente cu pierderile de aluminiu. Bazîndu-se pe acestea ei stabilesc o relație între compoziția gazelor anodice și randamentul de curent

$$\%CO_2 = 2\eta - 100$$

sau

$$\eta = 1/2\ CO_2\% + 50 \qquad (7)$$

Folosind această relație și noi avem posibilitatea de a determina proveniența oxidului de carbon, utilizînd pentru aceasta datele experimentale obținute de noi.

La determinarea concomitentă a randamentului de curent la catod și anod, precum și a compoziției gazelor anodice, gradul de abatere de la formula (7) ar fi un indice al prezenței procesului de formare a oxidului de carbon pe altă cale decît prin reducerea bioxidului de carbon cu aluminiul dizolvat. În tabela 3 se dă un astfel de calcul, efectuat de către noi pe baza experiențelor propii.

Tabela 3

Randament de curent %	După formula $\eta = 1/2CO_2\% + 50$	77,3	79,8	84,9	94,0	94,0	70,3	68,0	65,1	64,2	61,0	55,2	85,6
	la anod	78,0	80,5	86,5	93,0	94,5	72,0	67,0	65,6	64,0	59,5	52,5	88,0
	la catod	79,5	80,0	83,0	86,5	89,5	70,0	21,0	61,0	62,0	60,0	50,0	—

După cum se observă din această tabelă, valorile randamentului de curent determinate pe baza volumului și compoziției gazelor de la anod, se deosebesc în mică măsură de cele calculate numai pe baza compoziției gazelor anodice.

Aceste deosebiri sînt în limitele erorii de experimentare. Abaterea ceva mai mare a randamentului de curent la anod se explică prin dificultățile întîmpinate la determinarea lui.

Pe baza datelor din tabela 3 se poate trage în mod hotărît concluzia că singura cauză a apariției oxidului de carbon în gazele anodice la electroliza topiturilor de criolit și alumină este reducerea bioxidului de carbon cu aluminiul din soluție, deoarece pierderile de oxigen sînt echivalente cu pierderile de aluminiu. Acest fapt este dovedit de egalitatea dintre randamentul de curent la catod și anod.

În baza acestor concluzii se pot face unele observații în ceea ce privește reglarea și înregistrarea automată a randamentului de curent, din punct de vedere al compoziției gazelor anodice, în condițiile obținerii aluminiului pe scară industrială [22], [23], [24].

Noi dispunem de un mare număr de determinări ale compoziției gazelor anodice obținute din electrolizoarele industriale ale unor uzine de aluminiu (determinările au fost făcute de A. L. Revazian [25] pentru studiul variației compoziției gazelor anodice între efectele de anod și pentru determinarea influenței lățimii anodului asupra compoziției gazelor anodice). Pe de altă parte, avem și valorile medii pe uzină ale randamentului de curent.

În tabela 4 sînt date rezultatele calculelor, care permit să se aprecieze măsura în care metoda de calcul propusă este valabilă.

La aprecierea critică a acestei tabele trebuie să se aibă în vedere că în unele cazuri au fost alese băi care funcționau prost. În afară de aceasta, se fac comparații între valorile medii pe uzină ale randamentului de curent

și compoziția gazelor anodice ale unei băi oarecare. De aceea, calculele noastre sînt oarecum relative.

Din tabela 4 se vede că valorile randamentului de curent obținute cu ajutorul formulei lui Waddington sînt mai mici decît cele din uzină. Aceasta este o dovadă a faptului că gazele anodice reacționează cu carbonul anodului și cu spuma.

Abaterea medie a randamentului de curent calculat pe baza conținutului de CO_2 de la valoarea „reală" reprezintă 4,1%, cu valori limită de 2—7%.

Aceasta înseamnă că gazele anodice reacționează în mică măsură cu carbonul anodului.

Cifrele din tabela 4 mai dovedesc că în cazul unei determinări suficient de exacte a coeficientului K, care ține seama de reducerea CO_2 cu carbonul anodului, randamentul de curent poate fi determinat cu suficientă precizie.

Pentru înregistrarea continuă a randamentului de curent, noi propunem un analizor de gaze electric simplu, prevăzut cu o scară suplimentară pentru randamentul de curent (η). Scara randamentului de curent trebuie deplasată spre dreapta, în raport cu scara pentru CO_2, în concordanță cu valoarea lui K, care se determină pe cale empirică pentru fiecare serie de băi. Valorile lui K vor fi, probabil, cuprinse în limitele 1,02—1,08. Coeficientul K se poate determina cu ușurință dacă la o anumită serie de băi se determină concomitent, într-un interval de timp, compoziția gazelor la anod și randamentul de curent pe baza cantității de metal obținut sau cu ajutorul izotopilor radioactivi. Din comportarea acestor date se pot obține cu mai mare precizie valorile lui K, adică deplasarea corespunzătoare a scării η a gazoanalizorului.

Tabela 4

Compararea randamentului de curent calculat pe baza compoziției gazelor anodice cu valorile medii de la unele uzine

Denumirea uzinei	Nr. de ordine al băii	Nr. de analize făcute din oră în oră	CO_2 mediu în gaze %	După formula lui Pearson și Waddington %	Valoarea medie pe uzină %	Observații
VAZ	60	12	68,0	84,0	87,0	
STAZ	485 a	21	62,0	81,0	83,0	
„	485	20	60,0	80,0	83,0	
„	486 a	57	56,0	76,0	83,0	cu alimentare pe sus cu curent; dese scînteieri
„	486	16	54,0	77,0	83,0	cu alimentare pe sus
DAZ	407	138	64,0	82,0	86,5	
„	523	139	54,0	77,0	86,5	baia are mers fierbinte, anormal
BAZ	445	146	67,0	83,5	85,5	
„	183	173	58,0	79,0	85,5	
„	711	129	62,0	81,0	85,5	
Ungaria	Aica	—	63,0	81,5	83,6	după sursa [26]
„	„	—	59,0	79,5	83,6	

În urma studiului influenței densității curentului la catod și anod asupra randamentului de curent, pot fi preconizate și unele căi de intensificare a procesului de electroliză a aluminiului.

După cum se știe mărirea intensității curentului în băile de electroliză a aluminiului este limitată de cantitatea de căldură care se degajă. Pentru compensarea ei, trebuie redusă distanța dintre poli. Aceasta duce la scăderea randamentului de curent.

Trebuie subliniat faptul că, prin mărirea intensității curentului crește și densitatea de curent la catod și anod. Prima duce la creșterea randamentului de curent, iar cea de a doua îl micșorează în oarecare măsură. Deoarece influența densității curentului la catod asupra randamentului de curent este mai mare decît influența densității curentului la anod, determinată este prima. De aici rezultă că păstrînd distanța dintre poli și mărind intensitatea curentului, mărim productivitatea electrolizorului și randamentul de curent al acestuia. Dacă se reduce densitatea curentului la anod, rezultatele sînt și mai bune. Acest lucru se realizează cu ușurință prin folosirea unor anozi cu lățime mai mare. Pentru o reducere mai însemnată a densității curentului la anod, trebuie căutate noi căi de mărirea suprafeței anodului.

CONCLUZII

1. S-a studiat în condiții de laborator influența densității curentului la catod (la o densitate constantă a curentului la anod) asupra randamentului de curent la electroliza topiturilor de criolit și alumină în limitele $D_c = 0{,}15-1{,}5$ A/cm^2.

2. S-a stabilit că, pe curba cu coordonatele densitatea curentului la catod și randamentul de curent, există două minime și un maxim. Primul minim, din domeniul densităților mici, se explică prin depunerea aluminiului monovalent, iar al doilea se datorește înlocuirii aluminiului din topitură cu sodiu. Maximul se explică prin începutul depunerii în comun a ionilor de aluminiu și sodiu.

3. S-a stabilit că poziția maximului depinde de gradul de saturare a electrolitului cu metal dizolvat; cu cît saturarea este mai mare, cu atît este mai mare valoarea absolută a maximului și densitatea de curent care-i corespunde.

4. La electroliza topiturilor de criolit saturat cu aluminiu în soluție s-a obținut un randament de curent peste 100%, ceea ce demonstrează natura chimică a dizolvării aluminiului în topitură, cu formarea de ioni Al^+. În condițiile amintite, la catod acești ioni sînt reduși la potențiale mai mici.

5. Au fost găsite rezerve însemnate de mărire a densității curentului la electrolizoarele industriale, ceea ce duce la creșterea randamentului de curent.

6. S-a studiat influența densității de curent la anod (la densitatea constantă a curentului catodic) asupra randamentului de curent, în limitele $D_a = 0{,}25-2{,}2$ A/cm^2.

7. S-a stabilit că o dată cu creşterea densităţii curentului la anod, datorită creşterii activităţii aluminiului dizolvat în topitură şi a activităţii produselor anodice, randamentul de curent scade.

8. Creşterea randamentului de curent la densităţi maxime de curent la anod se explică prin micşorarea considerabilă a suprafeţei anodului, adică a suprafeţei de oxidare a aluminiului.

9. S-a demonstrat că în limitele erorii de experimentare, randamentul de curent de la catod este egal cu cel de la anod.

10. S-a stabilit că singura cauză a apariţiei oxidului de carbon în gazele anodice (la densităţile de curent studiate) este reducerea bioxidului de carbon cu aluminiul din soluţie.

11. Pentru electrolizoarele industriale se recomandă reducerea densităţii curentului la anod rămînînd constante densitatea la catod şi distanţa dintre poli.

12. Au fost preconizate unele măsuri de intensificare a funcţionării electrolizoarelor pentru obţinerea aluminiului.

13. S-au apreciat critic principiile şi posibilităţile înregistrării continue şi automate a randamentului de curent pe baza compoziţiei gazelor anodice. Se recomandă în acest scop un gazoanalizor electric.

14. Au fost verificate pe baza datelor experimentale formulele lui G. A. Abramov şi A. L. Rotinian. Verificarea arată că formula lui Rotinian corespunde mai bine decît cea a lui Abramov cu datele experimentale.

15. S-a arătat că formula lui Pearson şi Waddington $\eta = 1/2\ CO_2\% + 50$ corespunde realităţii în condiţiile experienţelor noastre.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

При изучении влияния катодной плотности тока на выход по току при электролизе криолит-глиноземных расплавов было установлено, что кривая, характеризующая изученную зависимость, имеет комплексный характер. В условиях, в которых были проведены опыты, были получены отрицательные значения выхода по току, что подтверждает предположение Ротиняна по этому вопросу. В результате анализа полученных зависимостей были сделаны заключения относительно механизма катодных процессов. Было установлено, что осаждение трехвалентного алюминия протекает стадиально с образованием одновалентных ионов. Прямыми опытами было доказано, что реакция алюминия с расплавленным электролитом происходит, в основном, с образованием одновалентных ионов алюминия и что эти ионы разряжаются при более электроположительном потенциале, чем трехвалентный алю-

миний. Было доказано, что осаждение натрия из этой системы является самым электроотрицательным процессом.

Было установлено, что влияние анодной плотности тока на выход по току имеет чисто гидродинамический характер, в котором геометрия электролизера играет важную роль.

В герметичном электролизере были определены одновременно катодный и анодный выходы по току и состав анодных газов. Было установлено, что при электролитическом окислении графитного анода первичным продуктом окисления является чистый CO_2 и что вторичная реакция между CO_2 и графитом анода не имеет места. Была сделана попытка объяснить это явление с позиций современной теории механизма горения углерода, причем учитывалась электрохимическая особенность окисления графитного анода. Наличие CO в анодных газах объясняется восстановлением CO_2, первично выделенного металлами, растворенными в электролите. Тем самым подтверждается прямая связь между составом анодных газов и выходом по току.

На основании полученных результатов были сделаны ряд практических выводов, которые применимы в промышленном процессе получения алюминия методом электролиза расплавленных солей.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Электролитическая ячейка и схема подключения к сети питания и к измерительным приборам. 1 — графитовый стакан; 2 — корундовый тигель; 3 — алюминиевый катод; 4 — молибденовый проводник; 5 — электролит; 6 — ртутный выпрямитель.

Рис. 2. — Изменение выхода по току в зависимости от плотности тока. Предварительная выдержка материала (в минутах): I — 20; II — 13; III — 5.

Рис. 3. — Изменение напряжения в ячейке в зависимости от силы тока. A — сила тока (в амперах); B — плотность тока (а/см²); D — напряжение (в вольтах). Предварительная выдержка материала (в минутах): I — 5; II — 13; III — 20.

Рис. 4. — Электролитическая ячейка для изучения влияния алюминия, растворенного в электролите, на выход по току.

Рис. 5. — Кривые в координатах „сила тока — напряжение" для расплавов. I — система криолит-алюминий в расплаве; II — система криолит — Al_2O_3 — алюминий в растворе ; III — система криолит — Al_2O_3; IV — чистый криолит.

Рис. 6. — Выход по току при электролизе расплавов системы криолит-алюминий в расплаве.

Рис. 7. — Сопоставление формул Ротиняна и Абрамова с экспериментальными данными. A — выход по току (%); B — плотность тока (А/см²). Кривые были начерчены: 1) по формуле Ротиняна; 2) по формуле Абрамова; 3) на основании экспериментальных данных.

Рис. 8. — Электролитическая ячейка для изучения влияния плотности тока на выход по току.

Рис. 9. — Изменение выхода по току в зависимости от катодной и анодной плотности тока. I — $D_a = 0{,}15$ А/см²; II — $D_a = 0{,}40$ А/см².

Рис. 10. — Изменение выхода по току в зависимости от анодной плотности тока. I — $D_a = 0{,}15$ а/см²; II — $D_a = 0{,}40$ а/см².

Рис. 11. — Электролизер для изучения влияния анодной плотности тока на выход по току и на состав анодных газов. $D_c = 0{,}75$ а/см².

Рис. 12. — Изменение выхода по току в зависимости от анодной плотности тока при межполюсном расстоянии, равном 4 см.

Рис. 13. — Изменение выхода по току в зависимости от анодной плотности тока при межполюсном расстоянии, равном 2 см.

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA DENSITÉ DU COURANT À LA CATHODE ET À L'ANODE SUR LE RENDEMENT DU COURANT LORS DE L'ÉLECTROLYSE DES FUSIONS CRYOLITHE-ALUMINE

RÉSUMÉ

L'étude de l'influence de la densité du courant à la cathode sur le rendement du courant lors de l'électrolyse des fusions cryolithe-alumine a permis d'établir que la courbe de cette dépendance a un caractère complexe. Dans les conditions dans lesquelles ces expériences ont été menées, on a obtenu les valeurs négatives du rendement du courant, fait qui confirme les suppositions de Rotinian dans ce problème. Par suite de l'analyse des dépendances obtenues, on a pu tirer des conclusions sur le mécanisme des processus cathodiques. On a établi que le dépôt d'aluminium trivalent se fait par étapes, par formation d'ions monovalents. L'expérimentation directe a prouvé que la réaction de l'aluminium avec l'électrolyte fondu dépend de la formation des ions monovalents d'aluminium et que ces ions se déchargent à un potentiel plus électropositif que l'aluminium trivalent. On a démontré que le dépôt de sodium de ce système constitue le processus le plus électronégatif.

L'auteur a établi que l'influence de la densité du courant à l'anode, sur le rendement du courant, a un caractère nettement hydrodynamique où la géométrie de l'électrolyseur joue un rôle important.

Dans un électrolyseur hermétiquement clos, on a déterminé simultanément le rendement du courant à la cathode et à l'anode, ainsi que la composition des gaz anodiques. On a établi que, lors de l'oxydation électrolytique de l'anode en graphite, le produit primaire de l'oxydation est le CO_2 pur et que la réaction secondaire du CO_2 avec le graphite de l'anode ne se produit pas. L'auteur essaye d'expliquer ce phénomène à la lumière de la théorie moderne de la combustion du charbon, compte tenu du spécifique électrochimique de l'oxydation de l'anode de graphite. La provenance du CO dans les gaz anodiques s'explique par la réduction du CO_2 primaire, dégagé par les métaux dissous dans l'électrolyte. En conséquence, la relation directe entre la composition des gaz anodiques et le rendement du courant est confirmée.

Sur la base des résultats obtenus, l'auteur tire des conclusions applicables en pratique à l'obtention industrielle de l'aluminium par électrolyse des sels fondus.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1.— Cellule électrolytique et schéma des connexions à la source d'alimentation et aux appareils de mesure. *1.* Récipient en graphite ; *2.* creuset en corindon ; *3.* cathode en aluminium ; *4.* conducteur en molybdène ; *5.* électrolyte ; *6.* redresseur à mercure.

Fig. 2.— Variation du rendement du courant, fonction de la densité du courant. Traitement préalable de l'aluminium (en min.) : $I = 20$; $II = 13$; $III = 5$.

Fig. 3. — Variation de la tension à la cellule, fonction de l'intensité du courant. *A.* Intensité (en A) ; *B.* densité du courant (en A/cm²) ; *D.* tension (en V).

Traitement préalable du métal (en min.) : I = 5 ; II = 13 ; III = 20.

Fig. 4. — Cellule électrolytique pour l'étude de l'influence de l'aluminium en solution sur le rendement du courant.

Fig. 5. — Courbes I à V des fusions. I. Système cryolithe-aluminium en solution ; II. système cryolithe-Al_2O_3-aluminium en solution ; III. système cryolithe-Al_2O_3 ; IV. cryolithe pure.

Fig. 6. — Rendement du courant lors de l'électrolyse des fusions du système cryolithe-aluminium en solution.

Fig. 7. — Comparaison entre les formules de Rotinian et Abramov et les données expérimentales. *A*. Rendement du courant (en%) ; *B*. densité du courant (en A/cm²).

Les courbes ont été tracées ; *1*. sur la base de la formule de Rotinian ; *2*. sur la base de la formule d'Abramov ; *3*. sur la base des données expérimentales.

Fig. 8. — Cellule électrolytique pour l'étude de l'influence de la densité du courant sur le rendement du courant.

Fig. 9. — Variation du rendement de courant en fonction de la densité du courant à la cathode et à l'anode. I — D_a = 0,15 A/cm² : II — D_a = 0,40 A/cm².

Fig. 10. — Variation du rendement du courant en fonction de la densité du courant à l'anode.

Fig. 11. — Electrolyseur pour l'étude de l'influence de la densité du courant à l'anode sur le rendement du courant et sur la composition des gaz à l'anode. D_c = 0,75 A/cm².

Fig. 12. — Variation du rendement du courant en fonction de la densité du courant à l'anode, à la distance de 4 cm entre les pôles.

Fig. 13. — Variation du rendement du courant en fonction de la densité du courant à l'anode, à la distance de 2 cm entre les pôles.

BIBLIOGRAFIE

1. Г. А. Абрамов, Металлург, **9**, *13* (1936).
2. Г. А. Абрамов, Л. Н. Ложкин, IPL **I**, *4* (1940).
3. А. Л. Ротинян, Журнал прикладной химии, **XXI**, *5*, 755 (1948).
4. А.Л. Ротинян, Журнал прикладной химии, **XX**, *10*, 1085 (1950).
5. Г. А. Абрамов, Журнал прикладной химии, **XXIII**, *19*, 942 (1950).
6. Г. А. Абрамов, М. Е. Емелянов, Тр. ЛПИ, вып **1**, 4 (1940).
7. Г. А. Абрамов, Л. Н. Ложкин, Тр. ЛПИ, вып. *2* (1952).
8. Л. Н. Антипин, Автореферат диссертации, Свердловск, 1954.
9. Л. Н. Антипин, И. Нидеркорн, Журнал прикладной химии, **XXVIII**, 4, 577, *4* (1956).
10. П. П. Федотьев, В. П. Илинский, Изв. ЛПИ **XVIII**, 147 (1912).
11. Gy. Szeékr, Acta Technico Acad. Sci. Hungariae, **XX**, *1—2*, 91 (1955).
12. А. Ф. Алабышев, Журн. прикл. химии, **XX**, 558 (1947).
13. Г. А. Абрамов, В. С. Зерников, Журн. Прикл. Химии, **XXIII**, 1056 (1950).
14. А. П. Эпштейн, Цветные металлы, *5*, 34 (1957).
15. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов металлургиздат, 1950.
16. С. П. Рempел, Л. П. Ходак, Журн. прикл. химии, **XXIV**, *9*, 931 (1953).
17. Л. Н. Антипин, А. Н. Худяков, Доклады Академии Наук СССР, 93, *1*, **100** (1955).
18. A. Vajna, Bulletin de la Société des électriciens, *14*, 91 (1952).
19. E. Pruvot, Aluminio, *6*, 721 (1953).
20. H. G. Pearson, Waddington, Discussion of the Faraday, Society, *1*, 307 (1947).
21. Z. Schadinger, Alluminio, *3*, 252 (1952).
22. Г. В. Форсблом, Р. А. Сандлер, Цветные металлы, *6*, 38 (1956).
23. И. Нидеркорн, Цветные металлы, *2*, 83 (1957).
24. В. И. Рубин, Г. В. Форсблом. Тезисы докладов на научно-технической сессии ВАМИ, Ленинград, 1957.
25. А. Л. Реваэян, В. П. Машовец, Отчет ВАМИ, *61*, 1956.
26. P. Palovics, Kahàsz Lapok, **II**, *12*, 455 (1956).

CERCETĂRI PRIVIND STABILIREA UNEI RELAȚII ÎNTRE CALITATEA MATERIALULUI ȘI UNGHIUL DE PRINDERE ÎN LAMINARE

DE

R. FISCHGOLD și I. DRĂGAN

A. INTRODUCERE

Problema prinderii are o importanță deosebită în studiul procesului de laminare, prinderea constituind primul stadiu în decursul deformării barei. Din practica curentă a secțiilor de laminare se știe că valoarea unghiului de prindere α este limitată (de regulă $\alpha < 35°$).

Se vede din figura 1 că dacă antrenarea barei se efectuează sub un unghi α favorabil, componenta orizontală T_x a forței de frecare, (care este îndreptată în sens invers față de componenta orizontală R_x a forței de laminare) va asigura laminarea barei dacă $T_x > R_x$. Din punct de vedere teoretic este stabilit că atingerea unei valori optime a factorului $(T_x - R_x)$ este în funcție în primul rînd de realizarea unui anumit unghi de prindere. Aceasta este cu atît mai valabil în momentul cînd se produce teșirea capului barei (fig. 1*b*) tot sub acțiunea sistemului de forțe indicat.

Mărimea unghiului de prindere α este influențată de acțiunea mai multor factori și anume

a) frecarea dintre bară și cilindri;
b) temperatura de laminare;
c) natura metalului supus laminării;
d) viteza de laminare;
e) forțele exterioare de împingere ce acționează asupra barei;
f) păturile superficiale de oxizi.

Dintre toți factorii enumerați, cel mai puțin studiat este cel care redă dependența dintre α și natura metalului laminat.

Problema prezintă o importanță practică cu totul deosebită mai ales la calculul calibrajelor. Este încă neclar pentru care categorii de

oţeluri aliate trebuie să existe un regim de reduceri diferit faţă de cel adoptat pentru oţelurile carbon obişnuite. Nu se ştie mai ales în ce măsură unghiurile de prindere recomandate pentru anumite oţeluri pot fi valabile şi pentru alte calităţi, sau dacă ele trebuie corectate. Lucrarea de faţă

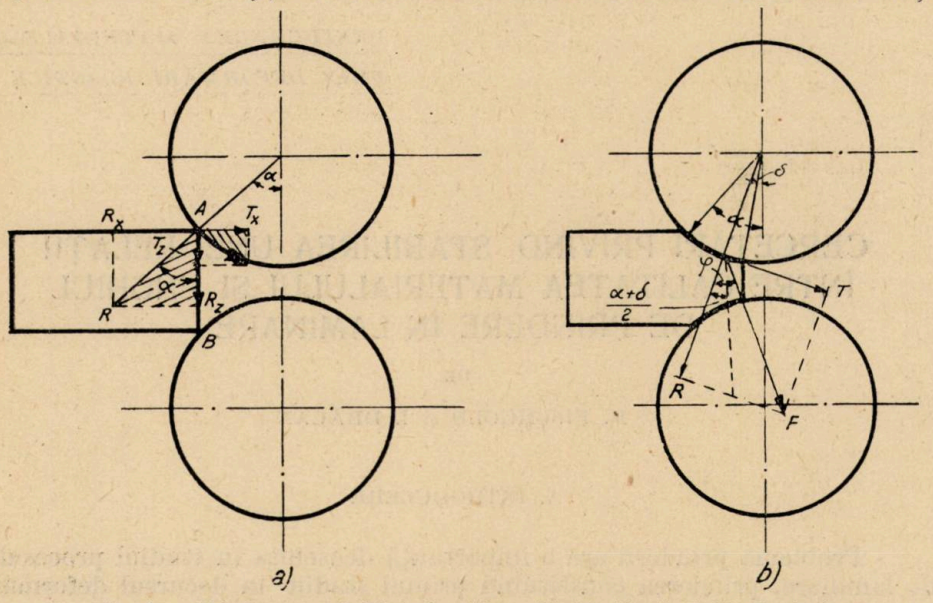


Fig. 1. — Prinderea metalului de către cilindri (după I. M. Pavlov).

caută să aducă unele date noi în această problemă foarte importantă atît pentru teoria laminării cît şi pentru calibraje.

Ipoteze existente asupra dependenţei dintre α şi natura materialului

Pînă în momentul de faţă încă nu există o teorie generală sau anumite experienţe care să evidenţieze un raport clar între aceşti factori. P a v l o v [1] susţine că această dependenţă se reduce la studiul influenţei proprietăţilor plastice ale metalului asupra valorii lui α. După P a v l o v, un metal plastic este totdeauna prins în condiţii mai bune decît un metal mai puţin plastic. Puţinele date existente în literatura de specialitate [2], [3] precum şi experienţa practică din secţiile de laminoare nu par a confirma acest punct de vedere (în special în cazul laminării la cald).

Greutatea problemei constă în faptul că este dificil de separat acţiunea a cel puţin trei factori care acţionează simultan în timpul efectuării prinderii şi anume

a) natura propriu-zisă a metalului determinată în primul rînd de compoziţia sa chimică;

b) valoarea proprietăţilor plastice ale metalului supus laminării;

c) temperatura de laminare care modifică în mod continuu acţiunea primilor doi factori.

În prezenta lucrare, autorii şi-au propus să studieze în special influenţa naturii metalului asupra valorii unghiului de prindere în stadiu iniţial, factorul *temperatură* fiind menţinut constant. Influenţa proprietăţilor plastice nu a putut fi diferenţiată de natura metalului, pînă în prezent neexistînd nici o metodă experimentală care să permită aceasta (bineînţeles în legătură cu condiţiile prinderii).

La examinarea acestei probleme, trebuie ţinut seama de faptul că o sursă foarte importantă de erori o constituie şi factorii geometrici propriu-zişi.

Se vede din figura 1 că dacă punctele de contact A şi B nu sînt simetrice în raport cu linia ideală de laminare, atunci valoarea unghiului de prindere diferă la cilindrul superior în raport cu cel inferior şi formula $\Delta h = D\,(1-\cos\alpha)$ nu mai este aplicabilă. Teşirea marginilor lingoului în cursul prinderii modifică poziţia rezultantei forţelor elementare ce acţionează de-a lungul arcului de contact şi face ca valoarea unghiului de prindere real dedusă pe baza reducerii Δh obţinute, să fie inferioară valorii maxime admisibilă a lui α pentru condiţii date de plasticitate a barei laminate, de temperatură, de viteză de laminare etc. Repeziciunea extremă cu care are loc procesul de laminare face ca să fie imposibil de efectuat o observaţie experimentală care să permită o delimitare netă a celor două stadii indicate în figura 1. Este de cea mai mare importanţă a se cunoaşte în ce mod natura metalului (inclusiv plasticitatea sa) favorizează sau nu desfăşurarea prinderii şi deci şi a procesului stabil de laminare. Metoda cunoscută de multă vreme şi indicată pentru prima dată de E c k e l u n d [4] se bazează pe mărirea treptată a distanţei dintre cilindri (fig. 2) pînă în momentul cînd unghiul de frecare φ este egal cu unghiul de prindere α. Atunci se poate considera că α are o valoare maxim admisibilă căreia îi corespunde o reducere $\Delta h_{max} = D\,(1 - \cos\alpha_{max})$ şi un coeficient mediu de frecare $f_{med} = \operatorname{tg}\alpha_{max} = \operatorname{tg}\varphi$. Deşi metoda lui Eckelund a căpătat o răspîndire destul de largă, ea a fost utilizată mai mult pentru determinarea variaţiei valorii coeficientului de frecare f_{med} în funcţie de temperatura şi de viteza de laminare. Însă nici această metodă nu este suficient de precisă, deoarece introduce erori considerabile care survin drept urmare a jocului dintre cilindri care este variabil de la o trecere la alta şi în raport cu materialul utilizat. Aceasta face ca dimensiunea h să fie corectată cu ajutorul unor coeficienţi foarte greu de definit. Influenţa jocului dintre cilindri a fost bine pusă în evidenţă de către G r u d e v [5], care a arătat experimental că deplasările pe verticală ale centrelor cilindrilor de laminare (fig. 3) provoacă variaţii importante ale unghiurilor de prindere. Dacă se ia în considerare şi deformarea suferită de arcul de contact dintre bara laminată şi cilindru, erorile obţinute la măsurarea lui α_{max} cresc considerabil.

Pentru a se evita tocmai aceste dificultăţi, autorii au propus o nouă metodă experimentală, care să întrunească următoarele avantaje :

a) să asigure perfecta simetrie în raport cu linia ideală de laminare a celor două puncte ideale de contact dintre bară şi cilindri de laminare în primul moment ;

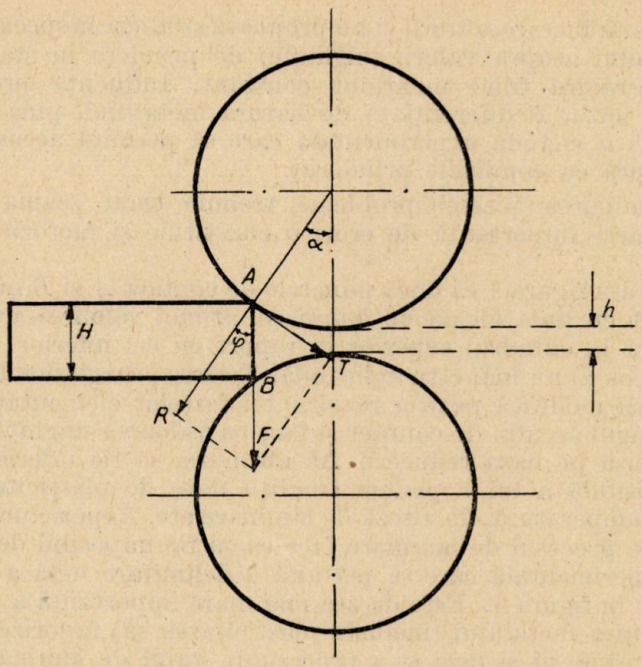


Fig. 2. — Metoda lui Eckelund pentru măsura valorii maxime a unghiului de prindere ($\alpha_{max} = \varphi$).

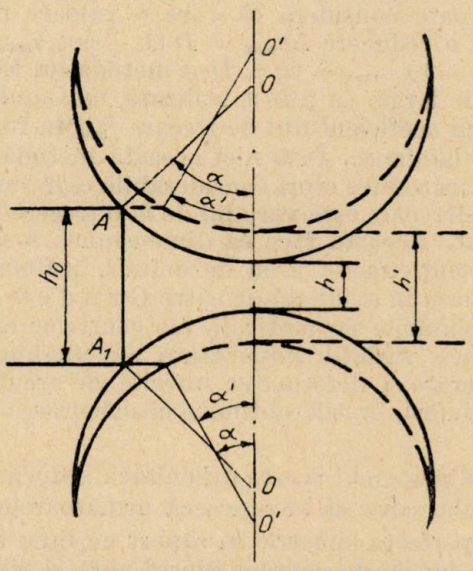


Fig. 3. — Influenţa jocului dintre cilindri asupra valorii unghiului de prindere (după A.P. Grudev).

b) să elimine complet jocul dintre cilindri în cursul experimentării;
c) să se poată pune în evidență din punct de vedere *calitativ* în ce măsură influențează natura materialului asupra prinderii.

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Principiul metodei

Pentru studiul mai precis al prinderii s-au folosit probe cu secțiune rotundă de diametru d introduse între cilindri de diametru D (fig. 4); laminarea se efectuează pe verticală de sus în jos. Distanța $D + h$ dintre axele cilindrilor de laminare este riguros fixă prin construcție, iar diametrul d este variabil în funcție de condițiile experiențelor. Se vede din figura 4 că punctele de contact A și B dintre probă și cilindri vor fi totdeauna simetrice în raport cu linia ideală de laminare; cît privește jocul dintre cilindri, acesta a fost practic eliminat, distanța $D + h$ fiind constantă.

În triunghiul dreptunghic $O_1 O_3 C$ putem scrie că

$$O_1B + BO_3 = \frac{O_1C}{\cos \alpha}, \tag{1}$$

deoarece

$$O_1B = \frac{D}{2},\ BO_3 = \frac{d}{2},\ O_1C = \frac{D}{2} + \frac{h}{2} = \frac{D+h}{2},$$

rezultă că

$$\frac{D}{2} + \frac{d}{2} = \frac{\frac{D+h}{2}}{\cos \alpha},$$

sau

$$\cos \alpha = \frac{D+h}{D+d}. \tag{2}$$

În formula (2) unghiul α sub care este antrenată proba între cilindri este în funcție doar de diametrul d al acesteia. Prinderea probei de către cilindri se face exclusiv pe seama greutății proprii a eșantionului. În felul acesta există o analogie cu prinderea naturală a barei (în cazul dispunerii normale a cilindrilor într-un plan vertical și nu orizontal). Metodica elaborată permite a se stabili cu precizie cu ajutorul formulei (2), care este unghiul de prindere α pentru care în condiții date de temperatură de laminare, frecare, viteză etc. proba poate fi introdusă în golul dintre cilindri. În cazul varierii lui d (fig. 5) va exista un anumit unghi α care va fi o limită superioară în ceea ce privește posibilitatea prinderii. Depășind această valoare, prinderea probei între cilindri va fi imposibilă. În con-

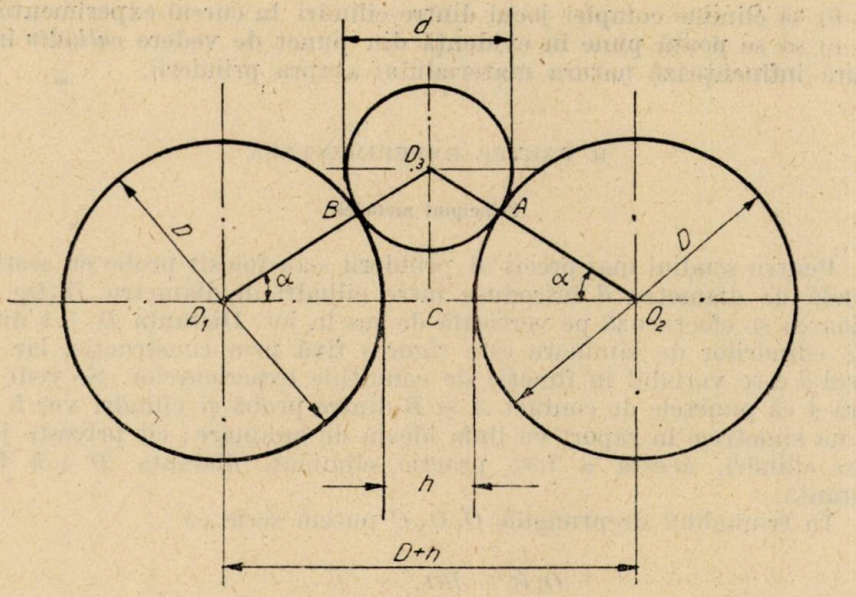


Fig. 4. — Determinarea unghiului de prindere α în funcție de diametrele cilindrilor de lucru și a probelor.

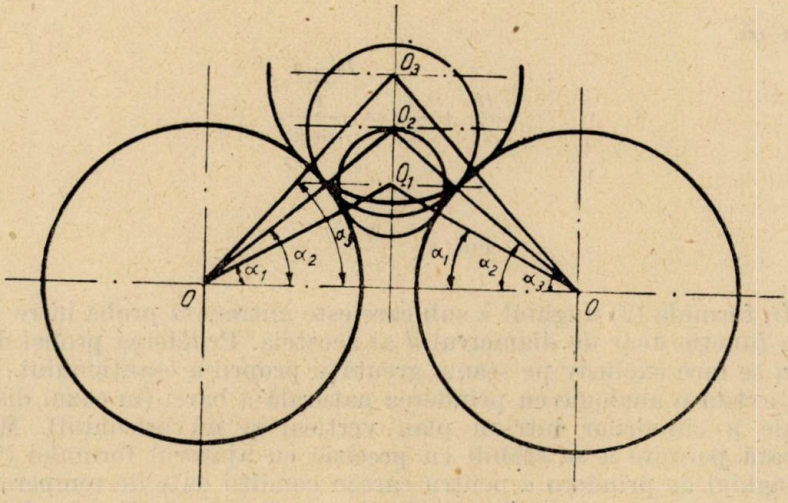


Fig. 5. — Variația unghiului de prindere α în funcție de diametrul probelor.

dițiile acestui experiment, se poate considera că unghiul α_{max} astfel realizat are o valoare apropiată mai mică decît acea a valorii unghiului maxim de prindere în decursul procesului real de laminare corespunzător. Aceasta se datorește și faptului că valoarea coeficientului de frecare este mai mică în comparație cu cea din procesul real de laminare (în cazul experienței avem frecare de rostogolire). Întrucît însă această influență este identică cel puțin pentru majoritatea oțelurilor aliate și nealiate experimentate se poate considera că eroarea astfel produsă este aceeași pentru toate materialele cercetate. Din punct de vedere *calitativ*, va exista deci o analogie deplină cu cazul real de laminare.

În momentul în care proba este antrenată și se efectuează laminarea propriu-zisă, se vede din figura 4 că unghiul α crește pînă la o valoare corespunzînd reducerii maxime $\Delta h_{max} = d - h$, ce corespunde unui unghi α'_{max} definit prin relația $d - h = D\,(1 - \cos \alpha'_{max})$

sau

$$\cos \alpha'_{max} = \frac{(D - d) + h}{D}. \tag{3}$$

În cadrul unor experiențe ce depășesc prezentul studiu, raportul $k = \frac{\cos \alpha_{max}}{\cos d'_{max}}$ dedus pe baza formulelor (2) și (3), poate fi un bun indice în ceea ce privește aprecierea posibilității măririi reducerilor pe o trecere în condiții date de laminare.

Descrierea aparatului

Laminorul experimental construit pentru studiul variației lui α (fig. 6) se compune din următoarele părți :

1. motorul electric cu o putere de 5,5 kW și cu o turație de 1 420 rot/min,
2. cutia de viteze,
3. reductorul,
4. două roți dințate care transmit mișcarea la cei doi cilindri de laminare,
5. cilindri de lucru cu un diametru de 100 mm și o lungime a tăbliei de 50 mm.

Transmiterea mișcării de la axa motorului la axa cilindrilor de laminare se face prin intermediul unei curele. Cilindri de laminare sînt executați din oțel crom-nichel cementați și rectificați. În decursul experiențelor suprafața lor era continuu curățită și netezită spre a se evita aderențele de metal sau de oxizi. Prin construcție se realizează 8 viteze, din care 4 sînt date de cutia de viteze, celelalte obținîndu-se la reductorul cu curea și anume : 1,83 ; 2,5 ; 3,2 ; 4,4 ; 4,7 ; 6,4 ; 7,5 și 10,3 m/s.

Eșantioanele pentru încercări au fost confecționate cu diametre variind din milimetru în milimetru, de la 13 mm pînă la 20 mm, din mate-

riale de diferite calităţi (oţel carbon moale, oţel rapid, oţel sovietic HVG şi fontă cu grafit nodular). Compoziţia chimică a materialelor încercate este dată în tabela de mai jos.

Lungimea probelor utilizate a fost de 15 mm pentru toate calităţile de materiale. Ea asigura evitarea răsucirii eşantionului aşezat pe cilindri

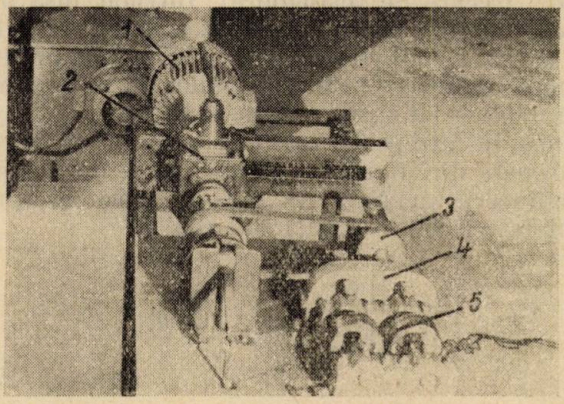


Fig. 6. — Laminorul experimental.

şi în acelaşi timp a şocurilor în decursul perioadei premergătoare prinderii propriu-zise.

Tabelă

Compoziţia chimică a materialelor experimentate

Materialul experimentat	C	Mn	Si	Cr	W	Ni	V
HVG	0,9	0,9	0,2	0,9	1,4	<0,3	—
RA1	0,77	0,3	0,1	4,0	17,5	—	1,35
OL 38	0,20	0,35	0,12	—	—	—	—
Fontă cu grafit nodular	3,48	0,61	3,1	—	—	—	—

Efectuarea experienţelor

Toate experienţele s-au executat numai la cald la temperaturi de aproximativ 1100°C pentru oţel şi de 920°C pentru fontă. Încălzirea eşantioanelor s-a făcut într-un cuptor tip Siemens-Plania situat la o distanţă foarte mică de laminor (circa 1 metru). Cuptorul a fost încălzit pînă la temperatura respectivă, după care s-au introdus probele ce erau menţinute circa 10 minute. După aceasta se scoteau şi se aşezau pe cilindri puşi în mişcare cu viteza respectivă, evitîndu-se şocurile şi astfel încît axa probelor să fie paralelă cu axele cilindrilor. Din cauza timpului scurt ce

se scurgea de la scoaterea din cuptor și pînă la prindere, s-a considerat căderea de temperatură ca fiind egală la toate probele. Micșorarea temperaturii acestora în scurtul interval de timp ce precede prinderea este suficient de mică spre a nu influența decît într-o măsură neînsemnată variația coeficientului de frecare (pentru $t > 1000°C$).

După fixarea vitezei de laminare respective, se scoteau pe rînd, în ordinea diametrului, eșantioanele din același material încălzite simultan. S-a început cu diametrul cel mai mic mergîndu-se către diametrul cel mai mare, fiecare probă introducîndu-se între cilindri în modul descris anterior. În momentul în care proba patina pe cilindri fără a se produce prinderea, eșantionul respectiv era eliminat considerînd drept unghi maxim de prindere acel unghi corespunzînd diametrului ultimului eșantion prins în condițiile definite inițial. Pentru a se micșora influența oxizilor formați în cursul încălzirii probelor, acestea erau în prealabil lovite de o placă spre a desprinde cel puțin o parte din ei.

Rezultatele obținute

Curbele reprezentînd variația valorii maxime a unghiului cu viteza de laminare în funcție de calitatea materialului sînt date în figurile 7, 8, 9 și 10. Fiecare punct reprezintă o medie a cel puțin 8 determinări.

După cum era și de așteptat, alura tuturor curbelor este descrescătoare dacă se ia în considerare un interval suficient de larg de viteză. Din figurile 7 și 8 se vede că pînă la $v = 5$ m/s micșorarea unghiului de prindere este mai accentuată decît pentru viteze mai mari, fără a avea un interval net de cădere bruscă, cum este în cazul curbei indicate de T a f f e l și S c h n e i d e r [6]. Același caracter îl are și curba reprezentată în diagrama din figura 11 care se referă la fonta cu grafit nodular. Cît privește caracterul curbelor redate în figura 9, acesta este tot descrescător, însă după o dreaptă.

Este posibil că dacă experiențele s-ar fi efectuat pentru viteze mai mari de 10 m/s, s-ar fi putut identifica valori ale lui v, pentru care ar fi corespuns căderi mai accentuate ale valorii unghiului de prindere.

Faptul cel mai important după părerea noastră este că deși materialele cercetate sînt extrem de diferite și ca compoziție chimică și ca proprietăți mecanice și plastice, totuși curbele reprezentative ale funcției $\alpha = \varphi(v)$ au o alură asemănătoare iar valorile obținute pentru unghiurile maxime de prindere se plasează cam în același domeniu. Nu s-a putut deduce o influență specifică a compoziției chimice a materialelor experimentate asupra valorii maxime a unghiului α. În cursul efectuării experiențelor s-a putut însă constata o influență considerabilă a stratului superficial de oxizi. S-a observat astfel că pentru unul și același material, unele eșantioane erau prinse, iar altele nu, în funcție exclusiv de prezența țunderului (toate celelalte condiții de lucru fiind identice).

Acest fapt demonstrează că în cursul prinderii, factorul hotărîtor este starea suprafeței de contact, sau cu alte cuvinte valoarea coeficientului de frecare dintre cilindri și material.

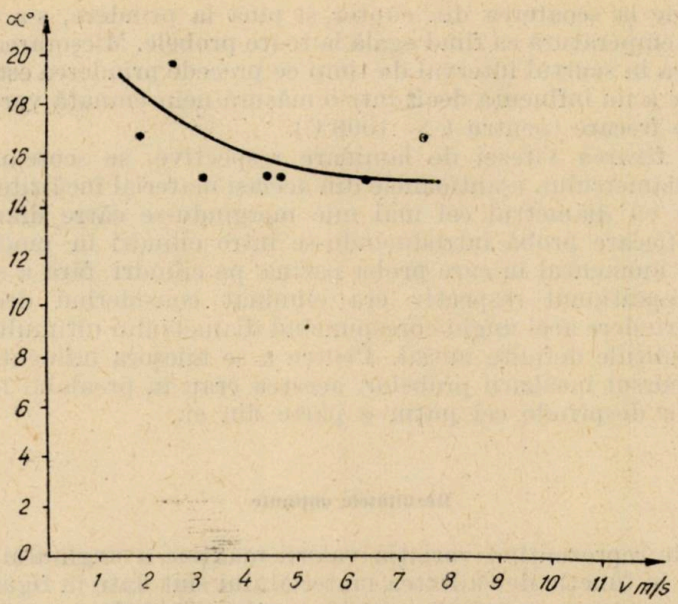


Fig. 7. — Variația valorii unghiului de prindere în funcție de viteza de laminare (oțel moale OL 38).

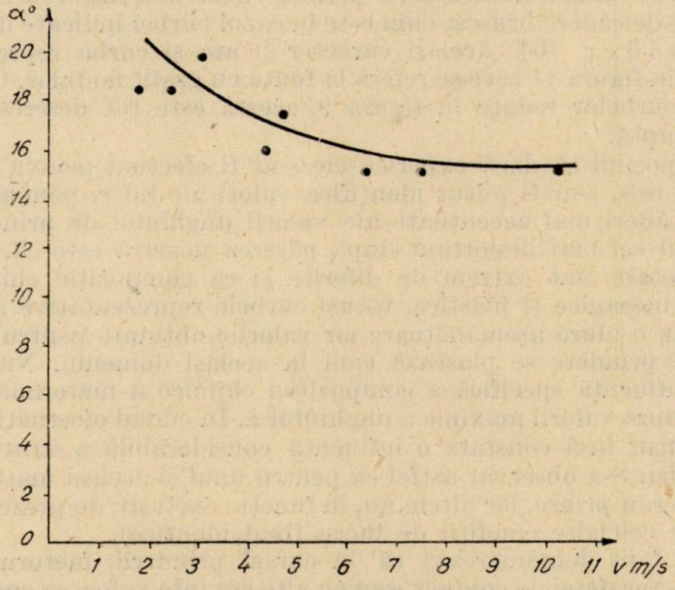


Fig. 8. — Variația valorii unghiului de prindere în funcție de viteza de laminare (oțel rapid RA 1).

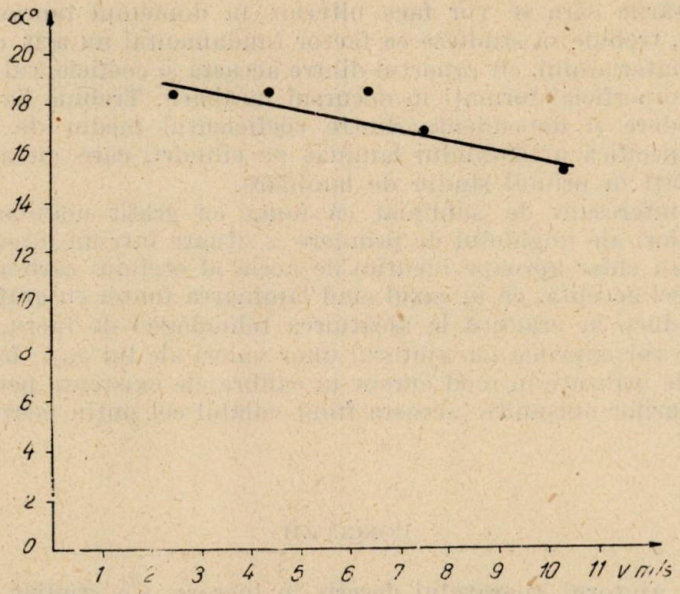


Fig. 9. — Variația valorii unghiului de prindere în funcție de viteza de laminare (oțel sovietic HVG).

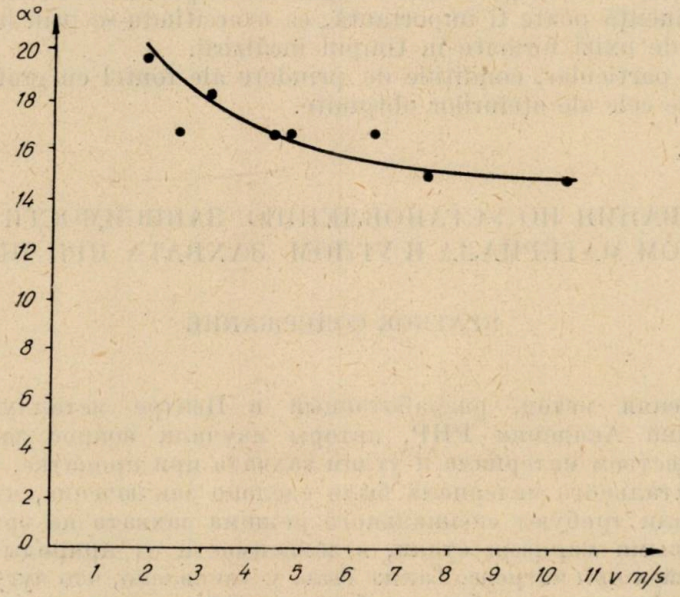


Fig. 10. — Variația valorii unghiului de prindere în funcție de viteza de laminare (fontă cu grafit nodular).

Cercetările care se vor face ulterior în domeniul teoriei prinderii în laminare, trebuie să studieze ca factor fundamental nu atît compoziția chimică a materialului, cît raportul dintre aceasta și coeficientul de frecare al oxizilor superficial formați în decursul încălzirii. Trebuie de asemenea avut în vedere și dependența dintre coeficientul mediu de frecare și presiunea specifică a metalului laminat pe cilindri, care prezintă unele particularități în primul stadiu de laminare.

Este interesant de subliniat că fonta cu grafit nodular (fig. 10) prezintă valori ale unghiului de prindere α situate într-un interval foarte apropiat (sau chiar aproape identic) de acela al oțelului carbon obișnuit. Se poate deci accepta, că în cazul cînd laminarea fontei cu grafit nodular se va introduce în practică la alcătuirea tehnologiei de lucru, condițiile prinderii se vor exprima cu ajutorul unor valori ale lui α_{max} foarte apropiate de cele utilizate în mod curent în calibrajele existente pentru majoritatea oțelurilor obișnuite (aceasta fiind valabil cel puțin pentru primele treceri).

CONCLUZII

1. Cu ajutorul aparatului descris în lucrare, s-a studiat din punct de vedere strict *calitativ* influența naturii materialului asupra prinderii în laminare.

2. Natura materialului laminat influențează foarte puțin (sau chiar de loc) în mod *direct* asupra valorii unghiului de prindere : în mod *indirect*, această influență poate fi importantă, ea exercitîndu-se prin intermediul straturilor de oxizi formate în timpul încălzirii.

3. În particular, condițiile de prindere ale fontei cu grafit nodular nu diferă de cele ale oțelurilor obișnuite.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УСТАНОВЛЕНИЮ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ КАЧЕСТВОМ МАТЕРИАЛА И УГЛОМ ЗАХВАТА ПРИ ПРОКАТКЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Применяя метод, разработанный в Центре металлургических исследований Академии РНР, авторы изучали вопрос зависимости между качеством материала и углом захвата при прокатке. На основе экспериментального материала было сделано заключение, что легированные стали требуют специального режима захвата по сравнению с обыкновенными марками стали, в зависимости от природы окалины, образующейся при нагреве. Также было установлено, что чугун с шаровидным графитом не требует особых условий захвата по сравнению с существующими условиями для обыкновенных углеродистых сталей.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Захват металла валками (по И. М. Павлову).

Рис. 2. — Метод Экелунда для измерения максимального значения захвата (α max = φ).

Рис. 3. — Влияние зазора между валками на значение угла захвата (по А. П. Грудьеву).

Рис. 4. — Определение угла захвата α в зависимости от диаметра рабочих валков и образцов.

Рис. 5. — Изменение угла захвата α в зависимости от диаметра образцов.

Рис. 6. — Экспериментальный прокатный стан.

Рис. 7 — Изменение значения угла захвата в зависимости от скорости прокатки (мягкая сталь — по государственному стандарту РНР — марка OL 38).

Рис. 8. — Изменения значения угла захвата в зависимости от скорости прокатки (быстрорежущая сталь RA1).

Рис. 9. — Изменение значения угла захвата в зависимости от скорости прокатки (по ГОСТ сталь ХВГ).

Рис. 10. — Изменение значения угла захвата в зависимости от скорости прокатки (чугун с шаровидным графитом).

RECHERCHES EN VUE D'ÉTABLIR UNE RELATION ENTRE LA QUALITÉ DU MATÉRIEL ET L'ANGLE D'ACCROCHAGE AU LAMINAGE

RÉSUMÉ

Sur la base d'une méthode de travail élaborée dans les laboratoires du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Académie de la R. P. Roumaine, les auteurs ont étudié le problème de la dépendance de la qualité du matériel, de l'angle d'accrochage au laminage. En raison du matériel expérimental, ils arrivent à la conclusion que les aciers alliés exigent, en comparaison avec les aciers ordinaires, un régime spécial d'accrochage, en fonction de la nature des oxydes formés lors du chauffage. On a également constaté que la fonte à graphite nodulaire n'exige pas de conditions spéciales d'accrochage, par comparaison à celles qui s'imposent pour les acierscarbone ordinaires.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Accrochage du métal par les cylindres (d'après I. M. Pavlov).

Fig. 2. — Méthode d'Eckelund pour la mesure de la valeur maximum de l'angle d'accrochage ($\alpha_{max} = \varphi$).

Fig. 3. — Influence du jeu des cylindres sur la valeur de l'angle d'accrochage (d'après A. P. Groudev).

Fig. 4. — Détermination de l'angle d'accrochage α en fonction des diamètres des cylindres de travail et des échantillons.

Fig. 5. — Variation de l'angle d'accrochage α en fonction du diamètre des échantillons.

Fig. 6. — Laminoir expérimental.

Fig. 7. — Variation de la valeur de l'angle d'accrochage en fonction de la vitesse de laminage (acier doux OL 38).

Fig. 8. — Variation de la valeur de l'angle d'accrochage en fonction de la vitesse de laminage (acier rapide RA 1).

Fig. 9. — Variation de la valeur de l'angle d'accrochage en fonction de la vitesse de laminage (acier soviétique HVG).

Fig. 10. — Variation de la valeur de l'angle d'accrochage en fonction de la vitesse de laminage (fonte à graphite nodulaire).

BIBLIOGRAFIE

1. И. М. Павлов, *Теория прокатки.* Москва-Ленинград, 1938.
2. А. П. Чекмарев, В. Д. Чехранов, *Калибровка вальков и режим обжатия при прокатке на блюмингах.* Прокатное производство, Киев, 1956.
3. К. Андрацкий, И. С. Гинзбург, *Прокатка качественной стали.* Москва, 1953.
4. С. Экелунд, *Некоторые динамические условия прокатки.* Москва, 1927.
5. А. П. Грудев, *Уточнение условий захвата. стали, 4* (1954).
6. В. Таффель, И. Шнейдер, *Влияние скорости прокатки на угол захвата.* Мат. по теории прокатки. *1*, 24—29.

DETERMINAREA SPECTROGRAFICĂ CANTITATIVĂ A GERMANIULUI ŞI INDIULUI ÎN MINEREURI

DE

J. BUZINCU şi M. PETRESCU

Rolul important pe care-l joacă atît germaniul cît şi indiul în tehnica modernă, în special în domeniul electronicii, a stimulat în ultimii ani la noi în ţară o serie de cercetări cu scopul găsirii unor surse, care să servească la extragerea lor.

La baza acestor cercetări stau analizele calitative şi cantitative ale materialelor în care aceste metale pot fi găsite.

Deoarece, indiul şi germaniul fac parte dintre elementele care nu au tendinţa de acumulare şi care se găsesc în concentraţii de ordinul sutimilor de procent şi pentru a căror identificare şi dozare analiza chimică întîmpină o serie de dificultăţi, s-a născut necesitatea punerii la punct a unor metode de analiză spectrografică.

Prin cercetări făcute în diverse condiţii s-a elaborat pentru fiecare în parte cîte o metodă de lucru diferită, ţinînd seama de specificul fiecărui element.

Pentru punerea la punct a metodelor, s-a folosit un concentrat de cupru cu conţinut în germaniu, şi un concentrat de zinc cu conţinut în indiu.

S-a utilizat volatilizarea completă a minereului din cavitatea electrodului de cărbune în arc de curent continuu la 9 amperi.

Metoda volatilizării complete permite analizarea unor cantităţi mici de substanţă care variază între 1—20 mg. De asemenea, metoda are avantajul faţă de aceea a volatilizării parţiale a pulberii în flacăra arcului, că variaţia în compoziţia chimică a substanţei de analizat influenţează în mai mică măsură rezultatul analizei.

S-a ţinut însă seama de faptul că la folosirea acestei metode pot rezulta erori serioase provocate de însemnate fluctuaţii ale concentraţiei elementelor în flacăra arcului, datorită unei distilări fracţionate.

În scopul reducerii efectului de distilare fracţionată s-a lucrat cu electrozi de cărbune fasonaţi la strung după modelul din figura 1.

Dimensiunile tubușorului au fost :
— diametrul exterior 3 mm,
— diametrul interior 2 mm,
— înălțimea 8 mm.

Prin introducerea pulberii de analizat în forma unei coloane subțiri în cărbune, s-a obținut o poziție mai stabilă a flacării arcului și o distribuție uniformă a produselor volatilizate în coloana flacării. De asemenea, s-au redus pierderile de material prin stropire [1].

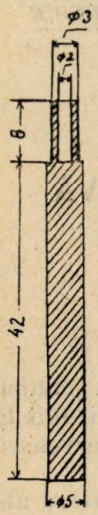


Fig. 1. — Forma electrodului inferior (dimensiunile în mm).

Dimensiunile tubușorului au fost stabilite printr-o serie de încercări și au fost astfel alese încît cantitatea de material volatilizat să fie suficientă pentru a permite apariția liniilor spectrale cercetate, în etaloanele cu conținutul cel mai slab ; în același timp volatilizarea completă atît a etaloanelor cît și a materialelor de analizat să fie terminată în 3—4 minute. Un timp mai lung de ardere favorizează formarea unui fond întunecat în spectru, împiedicînd citirea liniilor analitice, mai ales în domeniul concentrațiilor mici.

Curbele de lucru s-au stabilit în baza fotografierii pe aceeași placă a spectrelor obținute prin volatilizarea pulberilor a trei etaloane precum și a probelor de analizat și au fost construite în coordonatele $\log \frac{I_1}{I_2}$ și $\log C$ pentru germaniu, și în coordonatele ΔS și $\log C$ pentru indiu.

Aparatura. S-a lucrat cu un spectrograf cu optica de cuarț Q 24 (Zeiss R.D.G.). Ca sursă de excitare a fost ales arcul în curent continuu de 9 A (aprinderea arcului s-a făcut la 2 amperi și s-a urcat în 10 secunde la 9 amperi)

deschiderea fantei spectrografului 0,015 mm,
înălțimea ,, ,, 1 mm.

Înnegririle liniilor spectrale ale perechilor analitice alese s-au determinat cu microfotometrul MF_2 folosind scara logaritmică. Mărimea imaginii spectrului la microfotometru 30 x

lățimea fantei de măsurare 0,225 mm,
înălțimea ,, ,, ,, 11 mm.

Plăcile fotografice folosite au fost Spektral Platten Agfa Blau Extrahart.

Developarea plăcilor s-a făcut
în revelator 45 secunde,
în fixator 10 minute,
spălarea în apă curgătoare 10 minute.

Compoziția revelatorului :

Apă distilată	1 000 cm³
Metol	5 g
Sulfit de sodiu anhidru	50 g
Hidrochinonă	6 g
Carbonat de potasiu anhidru	40 g
Bromură de potasiu	2,5g.

Compoziția fixatorului :

Apă distilată	1 000 cm³
Hiposulfit de sodiu	200 g
Metabisulfit de potasiu	15 g.

La utilizare revelatorul s-a diluat în proporția : 1 parte revelator plus 4 părți apă.

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A GERMANIULUI ÎNTR-UN MINEREU DE CUPRU

Domeniul cercetat : 0,005% — 0,08% Ge
Domeniul spectral : 2 500—3 500 Å
Perechea de linii analitice : Ge 2651, 17Å şi Fe 2628,29 Å.

S-a lucrat cu un concentrat de minereu cupros, cu un conţinut în germaniu cuprins între limitele 0,01—0,05% stabilit anterior printr-o analiză semicantitativă de orientare.

Analiza chimică a concentratului de cupru a arătat următoarea compoziţie : 18,62% Cu ; 2,62% Pb ; 10,28% Zn ; 30,60% Fe ; 2,33% SiO_2 ; CaO şi MgO au fost absenţi.

Pregătirea etaloanelor. Pentru trasarea curbei de lucru s-au preparat patru etaloane avînd : 0,005, 0,01, 0,05, 0,08% Ge, şi cu o compoziţie apropiată de aceea a materialului de analizat, cunoscîndu-se rolul pe care-l joacă în precizia analizei spectrografice cantitative acţiunea diferitelor elemente prezente. Deoarece cuprul, plumbul, zincul şi fierul se găsesc în concentratul cupros sub formă de sulfuri, etaloanele au fost preparate prin amestecare în mojar a unor cantităţi din sulfurile respective, preparate în laborator şi în proporţiile în care ele se găsesc în concentratul de cupru. Ca material suport pentru sulfura de germaniu, care trebuia adăugată în cantităţi foarte mici, s-a ales sulfura de cupru care precipită în acelaşi mediu.

Obţinerea amestecului intim de sulfură de cupru şi de germaniu. S-a preparat iniţial o soluţie de germanat de sodiu tratînd la rece o cantitate de GeO_2 cu o soluţie de 30% NaOH. Cantităţile au fost astfel alese încît să se obţină o soluţie de germanat cu titrul cunoscut şi din care să se facă adaosurile necesare pentru obţinerea celor patru etaloane. Astfel în 50 cm^3 soluţie 30% NaOH s-au disolvat 0,012 g GeO_2 obţinîndu-se o soluţie de germanat de sodiu cu un conţinut de 0,0001 g Ge în 0,6 cm^3 soluţie. Din această soluţie s-au pipetat în pahare Berzelius cantităţile necesare pentru obţinerea unor amestecuri de CuS — GeS_2 în cantităţile corespunzătoare pentru cîte 5 g etalon, conform tabelei 1.

Tabela 1

Ge% în etalon	gGe/5g etalon	cm^3 sol. Na_2GeO_3 necesari
0,005	0,00025	1,5
0,010	0,00050	3,0
0,050	0,00250	15,0
0,080	0,00400	24,0

S-a adus volumul din cele patru pahare la 150 cm^3 cu apă distilată şi au fost saturate cu H_2S. S-a precipitat apoi sulfura de germaniu prin adăugarea unor cantităţi de acid clorhidric (4) astfel încît după neutralizarea hidratului de sodiu liber, soluţia să conţină 1 cm^3 HCl la 10 cm^3 ; acest mediu puternic clorhidric asigură precipitarea completă a sulfurii

de germaniu. În paharele conținînd sulfura de germaniu, s-a adăugat agitînd, o cantitate de soluție de clorură cuprică, astfel calculată ca pentru fiecare etalon să se adaoge cîte 2,0334 g $CuCl_2$ (corespunzătoare la 5 g etalon). S-au încălzit soluțiile la fierbere și s-a precipitat sulfura de cupru cu un curent de H_2S, înglobînd sulfura de germaniu precipitată anterior. După filtrare precipitatul s-a uscat la 105°C și s-a mojarat.

Precipitarea completă a germaniului a fost verificată prin analizarea spectrografică a filtratelor.

Pentru obținerea etaloanelor s-au amestecat în mojar sulfurile de cupru conținînd proporțiile corespunzătoare de germaniu, cu sulfurile de zinc, plumb și fier preparate în laborator și uscate la 105°C, în proporțiile în care se găsesc în concentratul de analizat, adăogîndu-li-se cantitatea corespunzătoare de silice.

Construirea curbei de lucru. S-au fotografiat pe aceeași placă de cîte 3 ori spectrele obținute prin volatilizarea în arc de curent continuu de 9 amperi a trei etaloane conținînd 0,005% Ge, 0,01% Ge și 0,08% Ge precum și a concentratului de cupru. Cantitățile volatilizate au fost de 20 mg substanță amestecată cu 10 mg grafit spectral. Arderea s-a făcut în două minute și 30 secunde în care timp s-a consumat întreg tubușorul cu volatilizarea completă a substanței.

Pentru construirea curbei caracteristice, pe aceeași placă s-a fotografiat și spectrul fierului de două ori folosind atenuatorul în trepte. S-a fotometrat o serie de linii ale fierului de diferite densități optice prin diferitele trepte ale atenuatorului, s-a construit curba de înnegrire pentru fiecare linie în coordonatele S și logaritmul transparenței treptelor atenuatorului, și prin deplasări paralele la abscisă s-au adus toate punctele pe aceeași linie, construind curba de înnegrire a plăcii. S-a constatat că porțiunea rectilinie începe cu înnegrirea $S=0{,}35$. Pentru eliminarea erorilor datorite fondului puternic care apare în mod obișnuit în spectru la evaporarea în arc a minereurilor, calculul intensității relative a perechii analitice s-a făcut scăzînd din logaritmul intensității (linie + cîmp) corecția D a fondului, adică

$$\log I_l = \log I_{l+c} - D.$$

Cu ajutorul curbei de înnegrire a plăcii s-a trecut de la înnegririle liniilor și a cîmpului la logaritmul intensităților respective, și s-a scăzut corecția D a cîmpului, determinată cu ajutorul tabelelor stabilite în acest scop [2]. În tabela 2 arătate datele fotometrării și calculul valorilor $\frac{I_{Ge}}{I_{Fe}}$ cu corecția fondului, iar în tabela 3, fără corecția fondului. În baza datelor din tabelele 2 și 3, s-au construit curbele de lucru I și II din figura 2 în coordonatele $\log \frac{I_{Ge}}{I_{Fe}}$ și $\log C$.

Se observă cum influența cîmpului se manifestă la curba de lucru II trasată fără corecția fondului, netezind-o în domeniul concentrațiilor mici unde erorile analizelor pot fi accentuate.

*Tabela 2**

Material	Ge						
	S_{I+c}	S_c	log I_{I+c}	log I_c	log $\frac{I_{I+c}}{I_c}$	Corecţia D	log I_{Ge}
Etalon I 0,005% Ge	83,5	79,5	2,42	2,335	0,085	0,750	1,67
Etalon II 0,01%	90,0	83,0	2,57	2,42	0,15	0,535	2,035
Etalon IV 0,08%	111,5	89,8	3,08	2,57	0,51	0,161	2,919
Concentratul cupros	98	82,5	2,73	2,40	0,33	0,274	2,456

Fe							
S_{I+c}	S_c	log I_{I+c}	log I_c	log $\frac{I_{I+c}}{I_c}$	Corecţia D	log IFe	log $\frac{I_{Ge}}{I_{Fe}}$
120	76,0	3,27	2,25	1,02	0,044	3,226	−1,556
124	80,0	3,36	2,35	1,01	0,045	3,315	−1,28
130	85,6	3,49	2,47	1,02	0,044	3,446	−0,527
121	86,0	3,29	2,48	0,81	0,073	3,217	−0,761

*) Cu corecţia fondului.

Cum rezultă în graficul din figura 2, pentru amîndouă cazurile, analiza concentratului cupros a arătat valori apropiate pentru germaniu (0,043

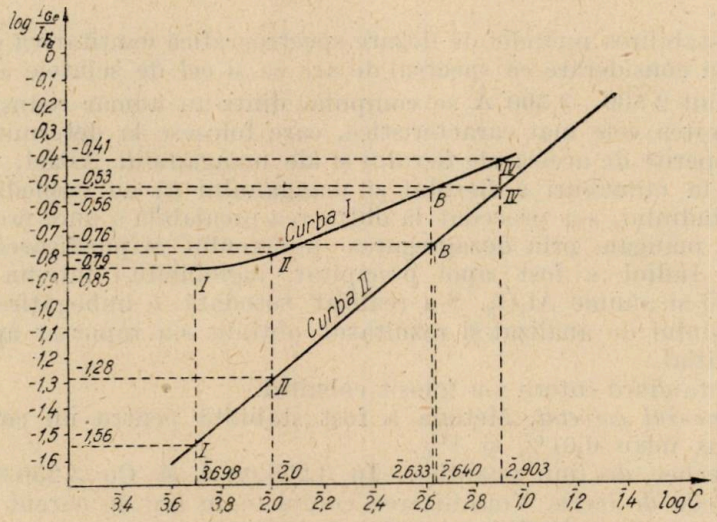


Fig. 2. — Curbele de lucru pentru dozarea germaniului în concentratul cupros analizat.

şi 0,0437%) şi aceasta se explică prin aceea că conţinutul lui în germaniu se apropie de limita superioară a domeniului cercetat, unde efectul fondului este redus.

Repetarea experiențelor de un număr de ori în condițiile stabilite, a arătat că curba de lucru obținută în coordonatele log $\frac{I_{Ge}}{I_{Fe}}$ și log C cu corecția fondului, este liniară și reproductibilă pe întregul domeniu cercetat.

Tabela 3)*

Material	log I_{Ge}	log I_{Fe}	log $\frac{I_{Ge}}{I_{Fe}}$
Etalon I	2,42	3,27	−0,85
Etalon II	2,57	3,36	−0,79
Etalon IV	3,08	3,49	−0,41
Concentratul cupros	2,73	3,29	−0,56

*) Fără corecția fondului.

Rezultatele obținute cu privire la conținutul în germaniu al concentratului de cupru cercetat, pe diferitele plăci, au arătat că eroarea maximă față de media rezultatelor a fost de 7,4% din conținutul în germaniu.

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A INDIULUI DINTR-UN MINEREU DE ZINC

La stabilirea metodei de dozare spectrografică cantitativă a indiului s-a luat în considerare că spectrul de arc ca și cel de scînteie al indiului în domeniul 2 500—3 500 Å se compune dintr-un număr redus de linii; dintre acestea cele mai caracteristice, care folosesc la determinarea lui, pot fi acoperite de acelea ale fierului și ale manganului. Astfel, pentru ca prezența în minereuri a fierului și manganului să nu împiedice determinarea indiului, s-a procedat la obținerea prealabilă a unor probe lipsite de fier și mangan, prin dezagregarea minereului și purificarea soluției obținute. Indiul a fost apoi precipitat, înglobîndu-l într-un material suport [3] și anume Al_2O_3. S-a realizat totodată o îmbogățire în indiu a materialului de analizat și rezultatul obținut s-a raportat apoi la minereul inițial.

Ca standard intern s-a folosit cobaltul.

Domeniul cercetat. Metoda a fost stabilită pentru un conținut în In cuprins între 0,01% și 1%.

Perechea de linii analitice : In 3 256,09 Å și Co 3 250,00 Å.

Metoda de lucru. Volatilizarea completă în arc de curent continuu la 9 amperi (la aprinderea arcului 2 amperi).

Cantitatea volatilizată

30 g material compus din
20 mg material suport Al_2O_3 conținînd In_2O_3,
5 mg standard intern oxid de cobalt CoO,
5 mg praf de grafit spectral.

Electrozii folosiți ca la pagina 360 și cu aceleași dimensiuni.

Timp de ardere, 3 minute după care tubușorul cărbunelui anodic este consumat complet. Pe fundul tubușorului rămîne un reziduu topit care analizat spectral nu mai conține indiu.

Pregătirea pulberilor etalon. Au fost pregătite astfel ca ele să aibă aceeași compoziție cu materialele de analizat, și anume din Al_2O_3 care să înglobeze In_2O_3 în următoarele proporții : 0,01, 0,1, 0,5 și 1% In. Pentru obținerea unor cantități de 1,4 g din fiecare etalon, s-au dizolvat 0,028 g In metalic în 20 cm^3 HCl conc. la cald. Soluția s-a adus la balon cotat de 200 cm^3. Din această soluție conținînd 0,00014 g In la 1 cm^3, s-au pipetat în cîte un pahar Berzelius următoarele cantități : (tabela 4).

Tabela 4

Etalon In%	gIn/1,4 g etalon	cm^3 sol. $InCl_3$
0,01	0,00014	1
0,1	0,0014	10
0,5	0,007	50
1	0,014	100

S-a dizolvat în apă o cantitate de 33,0736 g $AlCl_3$ $6H_2O$ și s-a adus la 250 cm^3 în balon cotat. Din această soluție s-au pipetat cîte 50 cm^3 în cele patru pahare Berzelius conținînd clorură de indiu în proporțiile arătate mai sus. Tratînd soluțiile la cald cu amoniac, după ce în prealabil s-a adăugat NH_4NO_3 în exces, s-au obținut precipitate de $Al(OH)_3$ cu diverse proporții de $In(OH)_3$. După filtrare, spălare și calcinare la 900°C s-au obținut cele patru etaloane în cantitățile și cu concentrațiile din tabela 5.

Tabela 5

Etalon nr.	Greutatea $Al_2O_3 + In_2O_3$ g	In g	In %
I	1,3617	0,00014	0,01028
II	1,3759	0,0014	0,1018
III	1,3824	0,007	0,5063
IV	1,3878	0,014	1,009

Analiza spectrografică a soluțiilor de la filtrarea hidroxizilor nu a mai arătat prezența indiului, deci el a fost complet precipitat în condițiile alese.

Pregătirea probelor din minereul de analizat

Prin pregătirea probei se înțelege obținerea unui material lipsit de fier și mangan și în care să se găsească concentrat tot indiul din proba de analizat.

Minereul de analizat a fost un concentrat de zinc cu următoarea compoziţie: 42,88% Zn; 0,73% Cu; 4,97% Fe; 1,67% Mn; 0,34% CaO; 0,9% MgO şi 1,56% SiO_2.

S-au dezagregat 7 g din concentratul zincos, cu 140 cm^3 HNO_3 conc. şi 70 cm^3 HCl conc., pînă aproape de sec. S-au adăogat din nou 70 cm^3 HCl conc. şi s-au adus la sec pentru insolubilizarea silicei. S-a reluat reziduul cu apă acidulată cu acid clorhidric şi s-a filtrat. În soluţia obţinută s-a redus fierul cu zinc metalic, lipsit de indiu (zincul rămas nedizolvat pe care eventual se cementează o parte din indiu a fost filtrat, dizolvat într-o mică cantitate de HCl conc. la cald şi soluţia obţinută s-a adăugat la prima). S-a tratat soluţia cu acetat de sodiu în prezenţa indicatorului roşu de Congo, pînă la virarea de la albastru la roşu. S-a trecut apoi un curent de H_2S la cald care a precipitat sulfurile de Zn, In şi Cu, în timp ce fierul şi manganul au rămas în soluţie. După filtrare s-a spălat precipitatul de sulfuri cu o soluţie de 2% acid acetic saturată cu H_2S. S-a dizolvat precipitatul în acid clorhidric şi în soluţia obţinută s-a introdus 5,00 g $AlCl_3$ $6H_2O$. Prin tratarea soluţiei cu amoniac, la cald, după ce în prealabil s-a adăugat NH_4NO_3, s-a obţinut un precipitat de $Al(OH)_3$ + $In(OH)_3$. Zincul şi cuprul au rămas în soluţie în complecşi amoniacali. Precipitatul de $Al(OH)_3$ şi In $(OH)_3$ calcinat la 900°C a cîntărit 1,02 g. Această cantitate conţinînd tot indiul din cele

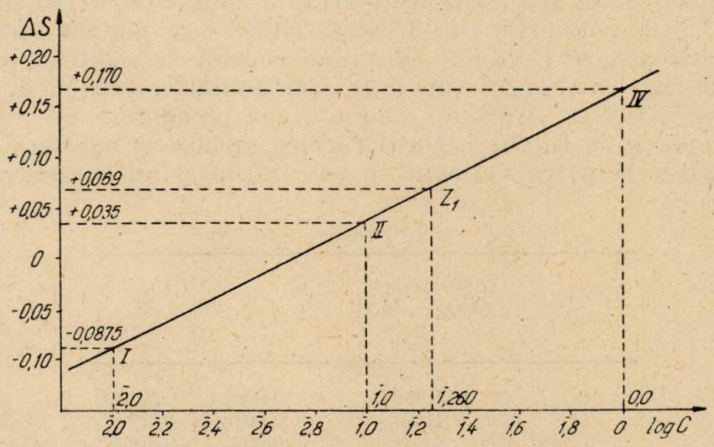


Fig. 3. — Curba de lucru pentru dozarea indiului în proba pregătită din concentratul zincos de analizat.

7 g minereu, înseamnă că procentul de indiu din Al_2O_3 este de 6,86 ori mai mare decît în minereul de analizat.

Materialul astfel obţinut s-a amestecat intim prin mojarare cu oxid de cobalt şi praf de cărbune în proporţiile arătate mai sus.

Reziduul de la dezagregarea concentratului zincos precum şi soluţiile de la filtrare au fost analizate spectrografic şi nu s-a mai detectat prezenţa indiului.

Construirea curbei de lucru

S-au fotografiat pe aceeaşi placă de cîte trei ori spectrele obţinute în condiţiile arătate mai sus, a trei etaloane conţinînd 0,01, 0,5 şi 1% In şi a materialului de analizat. Prin fotometrarea perechii analitice In 3 256,09 Å şi Co 3 250,0 Å s-a obţinut curba de lucru din figura 3 în coordonatele ΔS şi log C — toate înnegririle căzînd în porţiunea rectilinie a curbei de înnegrire.

Conform curbei de lucru din figura 3, oxidul de aluminiu analizat a arătat un conţinut în indiu de 0,182% ceea ce revine la $\frac{0{,}182}{6{,}86} = 0{,}0265\%$ In în minereul iniţial.

Repetarea analizelor pe încă patru plăci a arătat că curba de lucru este reproductibilă în condiţiile stabilite. Rezultatele obţinute cu privire la conţinutul în indiu al concentratului de zinc analizat au arătat că eroarea maximă faţă de media rezultatelor a fost de 9% din conţinutul în indiu.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ И ИНДИЯ В РУДАХ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Авторы описывают количественные спектрографические методы, разработанные для определения германия в медных концентратах и индия в цинковых концентратах, получаемых в нашей стране:

Для германия

1. Изученная область 0,005—0,08%.

2. Пробы медной руды, а также эталоны смешивались с угольной пылью в отношении 2:1 и испарялись в трубке анодного угольного электрода в электрической дуге постоянного тока при силе тока, равной 9 а. Полное испарение достигалось через 2 мин. 30 сек.

3. Эталоны изготовлялись путем гомогенизации смеси, состоящей из изготовленных в лаборатории сульфидов Zn, Cu, Pb и Fe, причем соотношение между ними было такое же, как в анализируемом медном концентрате. Исходя из соосаждаемости этих сульфидов, в качестве носителя сульфида германия применялся сульфид меди.

4. Используя аналитическую пару спектральных линий Ge 2651,17 Å и Fe 2628,29 Å и вычисляя логарифмы относительных интенсивностей этой пары аналитических линий с учетом коррекции фона, была получена рабочая кривая, линейная и воспроизводимая в интервале 0,005—0,08% Ge.

5. Максимальная по сравнению со средним результатом погрешность составляла 7,4% от содержания Ge.

Для индия

1. Разложением анализируемой руды индий был переведен в раствор и после очистки раствора от Fe и Mn был смешан с материалом — носителем Al_2O_3.

2. Пробы Al_2O_3, содержащие индий из руды, а также эталоны смешивались с CoO (внутренний стандарт) и с пылью спектрального графита, а затем испарялись в электрической дуге постоянного тока при силе тока 9а. Полное испарение достигалось через 3 минуты.

3. Эталоны были изготовлены таким образом, чтобы иметь такой же состав, как и анализируемые материалы, то есть из глинозема, включающего индий.

4. Используя аналитическую пару спектральных линий 3256,09 Å и Co 3250,00 Å, получили в координатах ΔS и $\log C$ рабочую кривую, линейную, воспроизводимую в интервале 0,01—1% In.

5. Максимальная по сравнению со средним результатом погрешность составляла 9% от содержания индия.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Форма нижнего электрода (размеры даны в мм)

Рис. 2. — Рабочие кривые для определения германия в анализируемом медном концентрате.

Рис. 3. — Рабочая кривая для определения индия в пробе, изготовленной из анализируемого цинкового концентрата.

DÉTERMINATION SPECTROGRAPHIQUE QUANTITATIVE DU GERMANIUM ET DE L'INDIUM DANS LES MINERAIS

RÉSUMÉ

Les auteurs décrivent les méthodes spectrographiques quantitatives élaborées pour le dosage du germanium, dans les concentrés cuivreux, et de l'indium, dans les concentrés zingueux indigènes.

Pour le germanium

1. Domaine étudié : 0,005 à 0,08% Ge.

2. Les échantillons de minerai de cuivre, ainsi que les étalons, ont été mélangés à du charbon pulvérisé, en proportion de 2 :1, et volatilisés dans le tube de l'électrode de charbon anodique dans un arc de courant

continu à 9 A. La volatilisation a été complète au bout de 2 minutes, 30 secondes.

3. Les étalons ont été élaborés par mélange intime de sulfures de Zn, Cu, Pb et Fe, préparés en laboratoire dans la proportion dans laquelle ils se trouvent dans le concentré de cuivre à analyser. En tant que matériel support pour le sulfure de germanium, on a choisi le sulfure de cuivre, les deux sulfures pouvant être précipités dans le même milieu.

4. L'emploi du couple analytique Ge 2 651, 17 Å et Fe 2 628,29 Å et le calcul du logarithme des intensités relatives de la paire de lignes analytiques, avec correction du fonds, ont permis d'obtenir une courbe de travail linéaire et reproductible dans le domaine 0,005 à 0,08% Ge.

5. L'erreur maximum, par rapport à la moyenne des résultats, a été de 7,4% de la teneur en germanium.

Pour l'indium

1. L'indium a été transformé en solution par désagrégation du minerai à analyser et, après purification de la solution de Fe et de Mn, il a été englobé dans un matériel support de Al_2O_3.

2. Les échantillons de Al_2O_3 contenant l'indium du minerai, ainsi que les étalons, ont été mélangés à du CoO (étalon intérieur) et à du graphite spectral, puis volatilisés en arc de courant continu à 9 A. La volatilisation complète s'effectue en 3 minutes.

3. Les étalons ont été élaborés à partir de Al_2O_3, qui englobe l'indium, de façon à avoir la même composition que les matériaux à analyser.

4. L'emploi du couple analytique In 3 256,09 Å et Co 3 250,00 Å, a permis d'obtenir une courbe de travail, dans les coordonnées ΔS et log C, linéaire et reproductible dans le domaine 0,01 à 1% In.

5. L'erreur maximum, par rapport à la moyenne des résultats, a été de 9% de la teneur en indium.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Forme de l'électrode inférieure (dimensions en mm).

Fig. 2. — Courbes de travail pour le dosage du germanium dans le concentré cuivreux analysé.

Fig. 3. — Courbe de travail pour le dosage de l'indium dans l'échantillon élaboré à partir du concentré zingueux à analyser.

BIBLIOGRAFIE

1. А. К. Русанов, *Спектральный анализ руд и минералов*, Госгеолиздат, Москва-Ленинград, 1948.
2. В. К. Прокофьев, *Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов*. Госгеолиздат, Москва-Ленинград, 1954.
3. G. Canneri, D. Cozzi, *La determinazione dei metalli rari nella blenda con metodi spectrografico e polarografico*. La chimica e l'Industria *5*, 354 (1954).
4. G. Chesneau, *Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale*. Librairie Polytechnique Ch. Beranger, 1912.

ASPECTE NOI ÎN CERCETAREA STRUCTURII ALIAJELOR PRIN METODA AUTORADIOGRAFICĂ

DE

S. BERCU, A. KATHREIN, N. PETRESCU și C. RIZESCU

Metoda de cercetare cu izopoti radioactivi își are începutul în anul 1912 cînd von H e v e s y folosind izotopi radioactivi naturali, a întreprins o serie de cercetări privitoare la mecanismul reacțiilor de schimb, la autodifuzie etc.

Izotopii radioactivi, ca metodă de cercetare, au cunoscut o largă răspîndire după descoperirea radioactivității artificiale de către I. C u r i e și F. J o l i o t, după punerea la punct de către L a w r e n c e a ciclotronului (1930—1936) și mai ales după descoperirea fisiunii uraniului (1939). Această descoperire a dat posibilitatea obținerii în reactoare nucleare (1944) a unor fluxuri intense de neutroni (de ordinul a 10^{12} n_0^1/cm^2s).

În cercetarea metalurgică, izotopii radioactivi sînt utilizați fie ca atomi marcați fie ca surse de radiații.

Ca atomi marcați, izotopii radioactivi au permis să se urmărească : comportarea unor atomi izolați într-un mediu de atomi similari, procesele de difuzie, omogenizarea masei în timpul amestecării, cinetica reacțiilor de schimb etc. În unele cazuri—studierea solubilității substanțelor greu solubile, analiza fazelor, determinarea influenței urmelor de elemente în fenomenele de suprafață și în cercetările asupra coroziunii — metoda cu izotopi radioactivi a devenit una din cele mai sensibile metode de analiză.

Ca surse de radiații, izotopii radioactivi au găsit un larg cîmp de aplicație în probleme de defectoscopie, în determinarea grosimii metalelor laminate, în determinarea nivelului lichidelor în vase închise, în analiza rapidă a straturilor superficiale ale aliajelor metalice, cît și în măsurarea grosimii depunerilor sau peliculelor de oxizi de pe metale.

Un domeniu în care folosirea izotopilor a căpătat o răspîndire din ce în ce mai largă este utilizarea acestora în cercetarea microdistribuției elementelor în structura metalică.

În prezenta lucrare, autorii îşi propun să arate posibilitatea de a pune în evidenţă microdistribuţia elementelor în aliajele metalice cu ajutorul izotopilor radioactivi. Se arată, prin calculele şi indicaţiile ce se dau, avantajele acestei noi metode de cercetare.

Pînă acum, cercetarea distribuţiei componenţilor în microstructura aliajelor cu ajutorul analizelor metalografice sau roentgenostructurale era capabilă să dea rezultate complete numai în cazul unor aliaje în care apar zone la care concentraţiile şi proprietăţile fizice se schimbă brusc [1].

Singura metodă care s-a constatat că se poate aplica cu succes în special în cazul microsegregaţiilor, şi a proceselor de precipitare pentru determinarea distribuţiei unor elemente în structura aliajelor în cazul unor procente extrem de mici, s-a dovedit a fi metoda utilizării izotopilor radioactivi [2], [3].

E r w a l l şi H i l b e r t (citat în [1]) determină cu ajutorul izotopilor radioactivi folosind Pb^{212}, distribuţia spaţială a unui procent de 0,006% Pb într-un oţel austenitic de tipul 18Cr-8Ni.

De asemenea, în cazul apariţiei unui constituent nou în urma unor tratamente termice, pentru punerea în evidenţă a constituentului vechi din care a luat naştere, se utilizează metoda activării fiecărui element de aliere în parte şi cercetarea distribuţiei sale în constituenţii dinainte şi după tratamentul termic respectiv.

În ceea ce priveşte problemele de segregaţie, ele au format obiectul unor numeroase cercetări bazate pe folosirea izotopilor radioactivi.

Astfel, A. K o h n [4], [5] cercetează segregaţia fosforului în oţeluri încă din anul 1951. Fosforul folosit a fost obţinut prin iradierea timp de două săptămîni a fosforului roşu în reactorul de la Châtillon. Inocularea în baia de oţel s-a făcut după ce în prealabil a fost transformat în ferofosfor, prin încălzirea P^{32} şi a pulberii de fier la 1200°C în fiole închise.

Acelaşi autor în anul 1954 continuă lucrările întreprinse, studiind şi influenţa ecruisajului şi a tratamentului termic de recoacere, asupra segregaţiei fosforului.

Aceleaşi încercări, urmărind acelaşi scop, au fost executate şi de H. K r a i n e r în Elveţia [6].

Faţă de experienţele lui K o h n, acestea au diferit numai prin compoziţia oţelului.

Studii asemănătoare pentru punerea în evidenţă a influenţei fosforului asupra fragilităţii la roşu, au fost executate şi în U.R.S.S. în laboratoarele Institutului ŢNIITMAS de către colectivul prof. G r u z i n.

În figura 1 este redată o autoradiografie, executată de către unul din autorii acestui articol, care pune în evidenţă felul cum se repartizează fosforul la rosturile cristalelor după ce materialul a fost încălzit la temperatura de peste 500°C.

O altă problemă mult cercetată în ultimul timp este studiul distribuţiei cromului în oţeluri.

Aceste studii au fost executate pe probe activate atît prin iradiere în reactor după elaborare, cît şi prin inocularea Cr^{51} în baia de oţel.

Fig. 1

Prima metodă este mult mai utilizată deoarece simplifică operațiile de pregătire, cromul având secțiune eficace de activare suficient de mare în raport cu celelalte elemente.

Cea de a doua metodă a fost folosită în special în U.R.S.S. [7] introducîndu-se Cr^{51} sub formă de Cr_2O_3 și praf de aluminiu în capsule de fier. Rolul Al era de a reduce Cr_2O_3 și de a calma în același timp oțelul.

De asemenea, un număr important de studii a fost întreprins cu C^{14}. Astfel, H. Görlich, H. Goossens și H. Schenck [8] studiază cu ajutorul izotopului carbonului, fenomenul de îmbătrînire la oțelurile moi nealiate.

S-a dedus că procesul de îmbătrînire decurge în trei faze :

— După călire apare o suprasaturare a feritei însoțită de o deformare a rețelei și deci o creștere a rezistenței și durității materialului.

— Urmează apoi o separare a elementelor în exces de-a lungul planurilor de alunecare.

— Final, apar domenii submicroscopice de precipitare ale elementelor în exces.

Fazele precipitate au putut fi puse în evidență și prin mijloacele clasice. Asupra cineticii fenomenului s-au putut aduce precizări cu ajutorul izotopilor radioactivi.

Pentru aceste studii s-a folosit un oțel moale (0,01 %C) iar introducerea C^{14} s-a făcut prin cementare cu $Ba\ C^{14}O_3$.

Pentru omogenizare probele au fost retopite.

Un studiu interesant folosind C^{14} a fost făcut de către N. Kulikov [9] care a arătat că distribuția carbonului în zona călită cu ajutorul curenților de înaltă frecvență, diferă față de călirile făcute prin metodele clasice, și anume în materialul care înainte de călire prezenta o repartiție omogenă a carbonului, după călirea la înaltă frecvență se produce o neomogenizare în distribuția carbonului.

În ultimul timp, studiile în acest domeniu au fost mult lărgite și asupra altor elemente de aliere (Mo, Mn, W, S etc.).

Punerea în evidență a distribuției elementelor în structurile metalice prin marcarea elementului respectiv se face prin înregistrarea radiațiilor pe care le produce elementul marcat. Această înregistrare trebuie să realizeze o rezoluție de un ordin de mărime egal cu ordinul de mărime al constituenților.

Metoda capabilă de a realiza aceasta pentru mărimi de ordinul micronilor și pentru procente de aliere de ordinul sutimilor sau miimilor s-a dovedit a fi imprimarea pe o peliculă sensibilă a urmelor radiațiilor elementelor radioactive respective și apoi studierea peliculei impresionate.

Această metodă care cu timpul s-a încetățenit sub denumirea de metodă *autoradiografică* a fost aplicată pentru prima oară în anul 1924 în biochimie de către Laccassagne și Lattes (citat în [5]) la studiul localizării radionuclizilor naturali în țesuturile organice. În metalurgie, metoda a început să fie mai tîrziu utilizată și primele încercări au fost făcute de către colaboratorii lui Tamman [1], [5] la studiul distribuției Pb în diverse faze.

Această metodă se bazează pe faptul că halogenura de argint conţinută în emulsia fotografică, supusă acţiunii radiaţiei radioactive poate fi developată după un tratament fotografic obişnuit, la fel ca în cazul acţiunii razelor de lumină.

Se cunosc două variante ale metodei autoradiografice şi anume : autoradiografia prin numărarea urmelor individuale ale particulelor şi autoradiografia prin determinarea densităţii de înegrire (prin contrast).

Cu toate că metoda determinării urmelor individuale oferă precizie mare în cercetare, totuşi ea nu-şi poate găsi o largă utilizare în cercetările metalurgice, deoarece necesită o muncă laborioasă pentru a determina la microscop numărul urmelor.

Metoda autoradiografică prin contrast, prin simplitatea ei şi prin precizia determinărilor suficient de ridicată, considerăm că poate oferi mari posibilităţi cercetărilor în domeniul metalurgic. După părerea noastră această metodă prezintă următoarele avantaje faţă de metodele clasice de măsurare a intensităţii radiaţiilor radioactive :

1. Sensibilitatea mare a metodei, putîndu-se înregistra în principiu, dezintegrarea unui singur atom care s-ar produce în timpul expunerii.

2. Posibilitatea de a deosebi urmele produse de particule cu diferite capacităţi de ionizare.

3. Neexistenţa fluctuaţiilor în timpul determinărilor — deci obţinerea reproductibilităţii rezultatelor este asigurată.

4. Timpul de rezoluţie a metodei este nul, deci se pot înregistra toate dezintegrările cari au loc în timpul expunerii în suprafaţa de contact între emulsie şi probă.

Faţă de celelalte metode de cercetare utilizate pînă în prezent în studiul distribuţiei elementelor în aliajele metalice, metoda autoradiografică prezintă următoarele avantaje :

1. Posibilitatea de a obţine o imagine amănunţită, *calitativă şi cantitativă* a distribuţiei elementelor în aliajele metalice, aducînd deci contribuţii în elaborarea unei teorii generale de formare a aliajelor.

2. Posibilitatea studierii *directe* şi *locale* a structurii şi proprietăţilor reale ale solidelor la nivelul microvolumelor, permiţînd trecerea de la valorile medii statistice, ce caracterizează multe din proprietăţile corpurilor solide, la valori reale, locale.

3. Redarea transformărilor continue ale concentraţiei elementelor în aliajele metalice.

4. Posibilitatea de a rezolva cantitativ problema difuziei elementelor în aliaje, studiind difuzia atît la marginile grăunţilor cît şi în interiorul grăunţilor.

5. Posibilitatea studierii mecanismului de adiţionare a diverselor elemente în aliaj ca şi influenţa acestora asupra proprietăţilor aliajului.

Deşi metoda pare simplă în aparenţă ea prezintă totuşi o serie de inconveniente prin aceea că utilizarea ei practică necesită pentru fiecare caz în parte o serie de calcule analitice precum şi o pregătire amănunţită a desfăşurării părţii experimentale.

Astfel problema determinării relaţiei între densitatea de înnegrire şi cantitatea de substanţă radioactivă conţinută în aliaj, alegerea izoto-

pului radioactiv și a metodei de activare precum și metoda de calcul a cantității necesare de izotopi, alegerea emulsiei fotografice și determinarea grosimii probelor expuse măsurării, reprezintă principalele aspecte de care trebuie să ținem seama în utilizarea metodei autoradiografice.

Cu toate studiile întreprinse în legătură cu aceste probleme pînă în prezent nu s-a reușit să se ajungă la o elucidare completă și cu atît mai puțin la adoptarea unor metode comune de lucru.

În privința determinării cantitative a valorilor date de densitatea de înnegrire trebuie determinată o relație între aceasta și cantitatea de substanță radioactivă conținută în aliaj.

Considerăm că o rezolvare simplă a acestei probleme, este dată prin metoda în care se exprimă densitatea de înnegrire, prin analogie cu cazul expunerii emulsiei fotografice la lumina vizibilă, în funcție de intensitatea L a radiației și de timpul t, de expunere.

Între intensitatea de radiație pe unitatea de suprafață a emulsiei și ceilalți parametri de care depinde densitatea de înnegrire se poate scrie următoarea relație :

$$L = \psi \Lambda C \mu t, \tag{1}$$

în care

L — intensitatea de radiație pe unitatea de suprafață a emulsiei în timpul expunerii ;

ψ — coeficientul unghiului solid ;

Λ — activitatea specifică a radioelementului la începutul expunerii ;

C — concentrația elementului studiat în proba cercetată ;

μ — coeficient ce ține seama de timpul de înjumătățire al radioizotopului, de timpul de expunere și de scăderea activității în cursul expunerii.

Logaritmînd relația (1) se poate scrie

$$\log L = \log (\psi \Lambda \mu t) + \log C, \tag{1'}$$

notînd

$K = \psi \Lambda \mu t$ expresia (1') devine

$$\log L = \log C + \log K, \tag{1''}$$

ceea ce arată că logaritmul intensității de radiație pe care o primește emulsia fotografică în timpul expunerii, este direct proporțional cu logaritmul concentrației elementului studiat și cu logaritmul termenului K.

Din analiza factorilor care formează produsul K, în afară de ψ ce depinde de natura eșantionului, de energia și de repartiția spectrală a radiațiilor emise — și care din această cauză este practic imposibil de a fi cunoscut, ceilalți factori Λ, μ, t pot fi cunoscuți cu destulă precizie.

Pentru ridicarea curbei $\log L = f(C)$ avem nevoie de o serie continuă de probe care să difere una de alta numai prin C. În acest scop vom folosi faptul cunoscut că termenul K este același pentru o serie de probe elaborate și pregătite în același mod.

În scopul măsurării densității de înnegrire — și prin aceasta a intensității de radiație pe care a primit-o autoradiograma — se poate folosi un

microfotometru obişnuit sau microfotometre construite special pentru aceste scopuri.

Autoradiografia cantitativă a unei autoradiograme curente, necesită deci cunoaşterea prealabilă a curbei $\log L = f(C)$ a aceluiaşi element precum şi condiţiile în care au fost preparate probele etalon.

După aceasta se fotometrează autoradiograma de studiat şi pe baza indicaţiilor microampermetrului, citim din curba etalon concentraţia elementului urmărit.

În ceea ce priveşte activarea materialului se cunosc două metode :

1. Introducerea izotopului radioactiv al elementului cercetat în masa metalică în timpul elaborării acesteia.

2. Elaborarea aliajului şi pregătirea probelor neactivate şi apoi introducerea acestora în reactor, supunîndu-le unui bombardament de neutroni în vederea activării anumitor elemente.

Prima metodă, de altfel cea mai veche şi universal posibilă, prezintă inconvenientul că trebuie luate precauţii speciale în tot timpul proceselor de pregătire metalurgică.

De asemenea, trebuie avute în vedere pierderile din timpul elaborării. Astfel la introducerea ferofosforului radioactiv se calculează cantitatea necesară pentru a se obţine o activitate de 2—3 mCu/kg ca după procesul de elaborare şi aliere să rămînă numai 1 mCu/kg.

Pentru introducerea izotopului în masa metalică se folosesc uzual două metode :

— introducerea elementului activat sub formă elementară sau prealiaj direct în timpul topirii masei metalice sau în topitură înainte de turnare ;

— în cazul cînd nu putem avea izotopul sub formă elementară sau ca prealiaj ci ca o sare sau soluţie, depunerea izotopului se face prin cementare, sau prin depunere electrolitică. În ambele cazuri însă, probele astfel pregătite se retopesc pentru omogenizare.

Cea de a doua metodă de activare prin iradiere se bazează pe faptul că fiecare element are o secţiune eficace şi un timp de înjumătăţire caracteristic.

Deci, alegînd judicios durata de iradiere şi momentul începerii expunerii autoradiografice putem avea într-o, anumită măsură, predominantă, activitatea unuia dintre elementele supuse iradierii.

Această metodă nu se poate aplica ori cînd, ci numai în acele cazuri cînd se poate crea o diferenţă suficient de mare între valorile de activare a elementelor ce compun materialul.

Să arătăm sub forma unui exemplu în ce fel se poate produce activarea elementului pe care urmărim să-l punem în evidenţă făcînd ca acest lucru să nu fie influenţat de activarea celorlalte elemente.

Considerăm o probă cu o grosime de 20 μ şi o suprafaţă de 4 cm^2 din oţel, cu următoarea compoziţie :

C = 0,35 — 0,40%	Mn = 0,4 — 0,8%	Si = 0,17 — 0,37%
Cr = 0,6 — 0,9%	Ni = 1,25 — 1,75%	Mo = 0,15 — 0,30%
P + S = 0,06%		

Presupunem că urmărim să studiem distribuția cromului.

Ridicăm curbele de activare ale elementelor componente ale oțelului, folosind următoarea relație de calcul:

$$\Lambda = \frac{\Phi \sigma_\varepsilon m \mathcal{N}}{A} (1 - e^{-\lambda t}),$$

unde

Λ — activitatea, dez/s,
Φ — fluxul de neutroni, $n_0/s\ cm^2$,
σ_ε — secțiunea eficace de activare, cm^2,
m — masa de element supusă iradierii, g,
A — greutatea atomică a elementului, g,
$\mathcal{N}$ — numărul lui Avogadro,
λ — constanta radioactivă, s^{-1},
t — timpul de iradiere, s.

Tabela 1

Element		Activitatea eșantionului dez/s după timpul de iradiere			
țintă	izotop	24 ore	7 zile	30 zile	saturație
Mn^{55}	Mn^{56}	$4{,}35 \cdot 10^7$	$4{,}35 \cdot 10^7$	$4{,}35 \cdot 10^7$	$4{,}35 \cdot 10^7$
Cr^{50}	Cr^{51}	$7{,}45 \cdot 10^4$	$4{,}8 \cdot 10^5$	$1{,}6 \cdot 10^6$	$0{,}3 \cdot 10^7$
Ni^{58}	Ni^{59}	—	—	—	$13{,}1 \cdot 10^7$
Ni^{62}	Ni^{63}	—	—	—	$0{,}21 \cdot 10^7$
Ni^{64}	Ni^{65}	$0{,}65 \cdot 10^7$	$0{,}65 \cdot 10^7$	$0{,}65 \cdot 10^7$	$0{,}65 \cdot 10^7$
Mo^{92}	Mo^{93}	—	—	$1{,}52 \cdot 10^4$	$5{,}1 \cdot 10^5$
Mo^{98}	Mo^{99}	$1{,}56 \cdot 10^5$	$6{,}1 \cdot 10^5$	$7{,}2 \cdot 10^5$	$7{,}3 \cdot 10^5$
Mo^{100}	Mo^{101}	$2{,}8 \cdot 10^5$	$2{,}8 \cdot 10^5$	$2{,}8 \cdot 10^5$	$2{,}8 \cdot 10^5$
P^{31}	P^{32}	$3{,}65 \cdot 10^3$	$2{,}18 \cdot 10^4$	$6{,}4 \cdot 10^4$	$7{,}25 \cdot 10^4$

Analiza valorilor din tabela 1 arată următoarele:

1. Pentru valori mici ale duratei de iradiere se activează sensibil — în ordine descrescîndă — Mn^{56}; Ni^{65}; Mo^{101}; Mo^{99}; Cr^{51}; P^{32}. Cu alte cuvinte elementul a cărui distribuție în masa de oțel urmărim să o studiem, se activează aproape cel mai puțin.

2. La valori mari ale duratei de iradiere, intervin și izotopii Ni^{59}; Ni^{63}; și Mo^{93}.

Se remarcă deci că pentru a scăpa de unii izotopi nedoriți, pentru problema propusă, va trebui să ne situăm în domeniul valorilor mici ale duratei de iradiere. Pentru impresionarea emulsiei fotografice sînt necesare aproximativ 10^9 dez/cm^2 emulsie, în cazul cînd am urmări distribuția cromului. La un timp de expunere autoradiografică de aproximativ 50 h, revin în medie $\approx$ 5 500 dez/cm^2 s; pentru întreaga suprafață a probei de 4 cm^2 sînt necesare 22 000 dez/s.

Avînd în vedere că pe emulsie ajung cel mult jumătate din radiațiile emise de probă, se poate alege pentru crom o activitate corespunzătoare unei activări de 24 ore (tabela 1).

Intervalul de timp, între sfîrşitul activării şi momentul începerii impresionării autoradiografice, se alege astfel ca activitatea Cr^{51} să fie predominantă celorlalţi izotopi. Pentru aceasta am construit graficul de variaţie în timp a activităţii izotopilor Mn^{56}; Ni^{65}; Mo^{101}; Mo^{99}; Cr^{51} şi P^{32}.

Variaţia activităţii în timp este dată de relaţia :

$$\Lambda = \Lambda_0 C^{-\lambda t},$$

în care

Λ — activitatea la timpul t,
Λ_0 — activitatea la timpul t_0,
λ — constanta radioactivă,
t — timpul.

Analiza graficului (fig. 2), construit pentru două durate de iradiere, (24 h respectiv 7 zile) reliefează următoarele :

1. În primele zile, după iradiere, activitatea Mo^{101}, Ni^{65} şi Mn^{56} este redusă sub limita minimă necesară impresionării autoradiografice. Tot în această perioadă de aproximativ 2 ... 4 zile, activitatea cea mai mare, din amestecul de izotopi ai aliajului, o dă Mo^{99}.

2. În intervalul de aproximativ 0 ... 50 zile emulsia fotografică ar fi impresionată de radiaţiile izotopilor Mo^{89}, Cr^{51}, P^{32}.

3. În intervalul de aproximativ 50 ... 132 zile emulsia fotografică ar fi impresionată de radiaţiile Cr^{51} şi P^{32}.

4. Peste aproximativ 132 zile emulsia fotografică rămîne să fie impresionată doar de radiaţiile Cr^{51}.

Cu alte cuvinte, cu una şi aceeaşi probă activată la reactorul atomic se poate obţine în decursul celor 150 zile după iradiere, imaginea distribuţiei a trei elemente Mo, P, Cr, în oţelul considerat. Bineînţeles că acest lucru cere experienţă în citirea autoradiogramelor şi aprecierea optimă a timpului de expunere.

Metoda de alegere a izotopului radioactiv constituie şi ea o problemă. Corespunzător cunoştinţelor actuale, fiecărui element îi corespunde unul sau mai mulţi izotopi radioactivi. Se impune ca în funcţie de condiţiile determinate de natura problemei de rezolvat să se aleagă pentru fiecare element, izozopul radioactiv adecvat.

Pentru realizarea acestui lucru trebuie ca la alegerea izotopului radioactiv să se ţină seama de accesibilitatea obţinerii izotopului în cantităţile necesare, de timpul de înjumătăţire şi de tipul şi energia radiaţiilor emise de radionuclidul ales.

Accesibilitatea obţinerii în cantităţile necesare a izotopului radioactiv depinde de metoda de preparare şi de randamentul obţinerii izotopului radioactiv printr-o reacţie nucleară. Întrucît radionuclizii obţinuţi la fisiunea U^{235} în pile atomice sînt izotopi ai elementelor cu numere atomice de la 30 (zinc) pînă la 64 (gadoliniu), urmează ca majoritatea izotopilor radioactivi utilizaţi în cercetările metalurgice să fie obţinuţi în urma reacţiilor nucleare provocate de bombardarea elementelor naturale cu particule accelerate (deuteroni şi protoni în ciclotroane) sau la iradierea cu neutroni în reactorul nuclear.

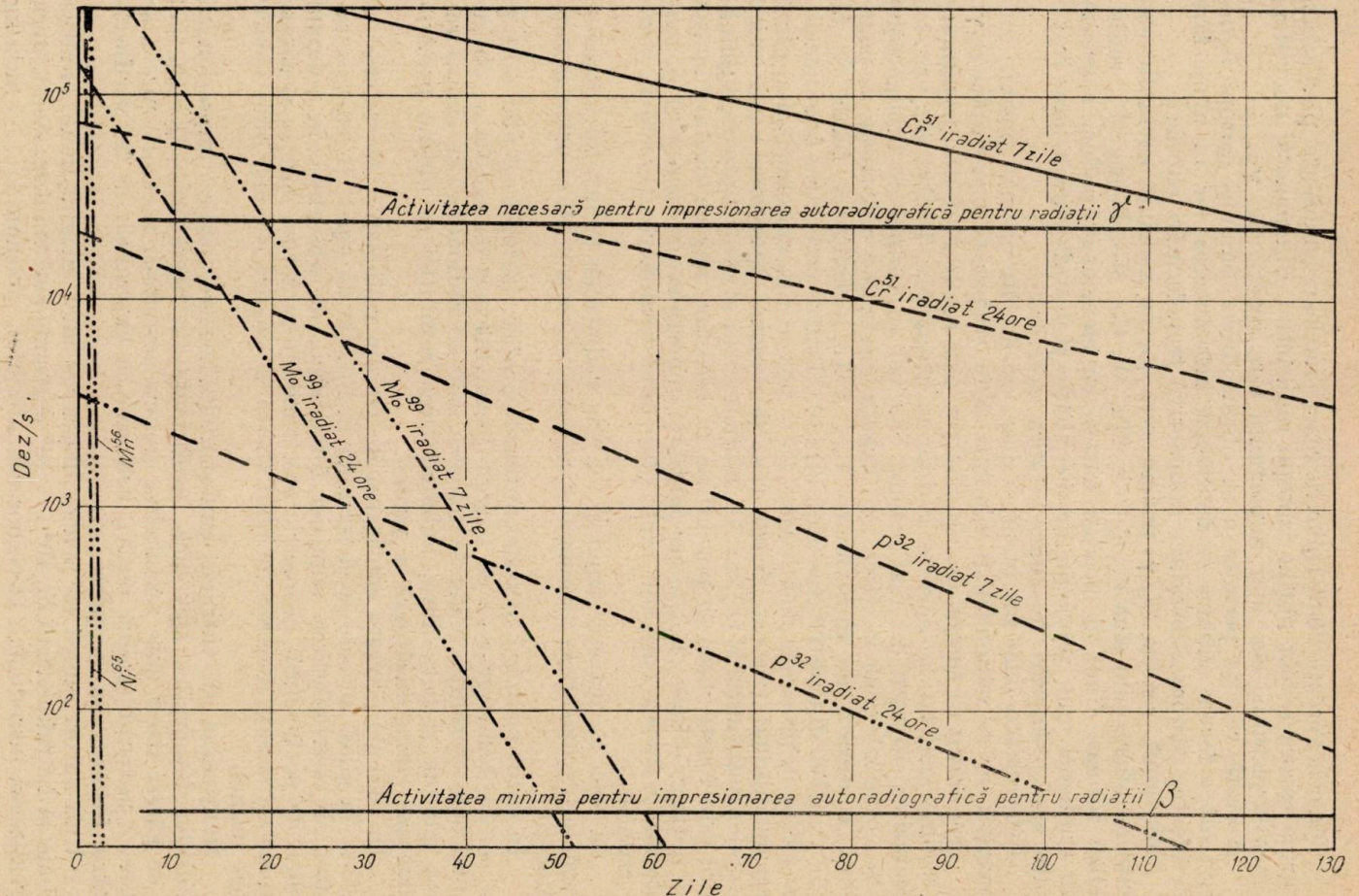

Dez/s.
10^5
10^4
10^3
10^2
Cr^{51} iradiat 7 zile
Activitatea necesară pentru impresionarea autoradiografică pentru radiații γ
Cr^{51} iradiat 24 ore
Mo^{99} iradiat 24 ore
Mo^{99} iradiat 7 zile
Mn^{56}
Ni^{65}
p^{32} iradiat 7 zile
p^{32} iradiat 24 ore
Activitatea minimă pentru impresionarea autoradiografică pentru radiații β
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130
Zile

Fig. 2

Din cele aproape 20 de tipuri de reacţii nucleare cunoscute pînă astăzi în urma cărora se pot obţine izotopii radioactivi, din punctul de vedere al metalurgistului, cea mai importantă este reacţia (n, γ).

Această reacţie permite a se obţine direct anumiţi izotopi radioactivi sub o formă chimică ce facilitează introducerea lor în aliaje fără a se efectua asupra substanţei radioactive transformări chimice.

Mai mult, reacţia (n, γ) putînd avea loc cu uşurinţă cu multe elemente de aliere cum sînt în oţel Cr, Mn, W, Co, Mo, P etc. [5], radionuclizii formaţi fiind de aceeaşi natură cu elementul iradiat, uşurează mult studierea unor probleme de distribuţie şi de influenţă a unor tratamente sau prelucrări mecanice asupra acestora.

Cele relatate mai sus justifică dece, ori de cîte ori este posibil, metalurgiştii cer ca radionuclizii solicitaţi să fie preparaţi prin reacţia (n,γ).

Am arătat că timpul de înjumătăţire este cel de al doilea parametru ce trebuie analizat la alegerea izotopului radioactiv. Pentru majoritatea cercetărilor, izotopii cei mai comozi sînt cei cu timpul de înjumătăţire de la cîteva zile pînă la cîţiva ani. Practic, un izotop radioactiv se poate utiliza o durată de aproximativ 4 ... 7 $T_{1/2}$ (activitatea finală să fie 1/16 ... 1/100 din activitatea iniţială) [10]. Pentru cercetarea fenomenelor care au loc în procesele metalurgice nu se pot utiliza radionuclizii al căror timp de înjumătăţire este foarte mic (de ordinul minutelor); este cazul izotopilor radioactivi ai O ; N ; Al. Radionuclizii al căror timp de înjumătăţire este foarte mare se pot utiliza în cercetare dar cu inconvenientul unei obţineri dificile cînd se cer cantităţi importante de izotopi şi a unor materiale rezultate care sînt mult timp după terminarea cercetării, surse de radiaţii.

În ceea ce priveşte tipul şi energia radiaţiilor la nivelul actual al metodelor de măsurare a radiaţiilor radioactive, se pot folosi orice izotopi radioactivi.

În cazul utilizării metodei autoradiografice, izotopii cei mai căutaţi sînt cei cu dezintegrare β cu energie joasă, întrucît cu aceştia se obţine ce mai mare rezoluţie. Cînd se folosesc izotopii radioactivi ce emană radiaţii gamma şi beta dure, îmbunătăţirea rezoluţiei se obţine printr-o prelucrare corespunzătoare a probei.

În ceea ce priveşte cantitatea de izotopi radioactivi ce trebuie introdusă în aliaj, aceasta se determină în funcţie de tipul şi energia radiaţiei, de sensibilitatea emulsiei fotografice, de absorbţia în volumul probei, de coeficientul geometric etc. tinzîndu-se totuşi spre o cantitate minimă de izotop, deoarece în felul acesta se asigură cel mai bine securitatea muncii.

Menţionăm că întrucît cunoştinţele noastre asupra impresionării emulsiilor fotografice sînt încă insuficiente (în literatură [3], [6], [7] nu se găsesc decît date orientative asupra activităţii necesare spre a se obţine o autoradiogramă bună), urmează ca expunerea să fie verificată pentru fiecare caz în parte.

Unii autori indică că pentru obţinerea unei imagini bune, emulsia trebuie să fie influenţată de 10^6 ... 10^8 particule/cm^2 emulsie. Acest lucru se realizează introducînd la elaborarea aliajului, obişnuit 1 ... 5 mCu/kg

metal și în jur de 10 mCu/kg metal în cazul folosirii unor izotopi cu timp de înjumătățire mic (de ordinul orelor).

În afară de condițiile de tehnica securității, care impun o cantitate minimă de izotopi, aceasta, mai este cerută și de natura elementului rezultat în urma dezintegrării, în cazul cînd acest element poate influența caracteristicile materialului (semiconductori, coroziune, deformare plastică etc.).

La pregătirea eșantioanelor destinate autoradiografierii se urmărește obținerea unei suprafețe care să asigure un contact intim și uniform între emulsia fotografică și probă, și obținerea unei grosimi a eșantionului care să ducă la o rezoluție cît mai mare.

Grosimea pe care trebuie să o aibă eșantionul este dictată de natura și energia radiațiilor emise de radionuclid, fiind diferită de la un izotop la altul. Aceasta deoarece datorită energiei lor diferite, radiațiile nucleare au în materie o anumită rază de acțiune, care determină rezoluția.

De aceea, pentru mărirea clarității imaginilor autoradiografice (pentru mărirea rezoluției) este necesar de cele mai multe ori obținerea unor eșantioane foarte subțiri 20 ... 50 μ [11], sau în cazuri mai puțin severe 0,1 mm[5].

Dacă se utilizează izotopi cu energie joasă este inutil de a se prepara eșantioane subțiri, deoarece la impresionarea emulsiei fotografice nu participă decît radionuclizii situați în straturile superioare, radiațiile celorlalte straturi fiind absorbite în eșantionul însuși. Astfel de exemplu C^{14} dă radiații β de 0,155 MeV ce sînt complet absorbite de o grosime de fier egală cu 38μ.

O altă condiție experimentală necesară obținerii unor autoradiograme bune este întrebuințarea unor emulsii fotografice speciale, cu concentrație mare de AgBr, sensibile la radiații, cu grăunte fin (pentru a permite măriri ulterioare), nu prea lente (întrucît în studiul metalelor se întrebuințează deobicei activități specifice foarte mici), și cît mai subțiri (pentru a micșora difuzia radiațiilor și a mări puterea de rezoluție).

Ca indicații generale precizăm următoarele :

Pentru radiații α se utilizează pelicule de mică sensibilitate deoarece puterea de ionizare a radiațiilor α pe unitatea de lungime, este foarte mare.

Pentru radiațiile β de energie mică, se utilizează pelicule de sensibilitate medie ; iar pentru radiațiile β de energie mare se utilizează pelicule de înaltă sensibilitate. Pelicula de înaltă sensibilitate are dezavantajul că cumulează și traectoriile produse de radiațiile cosmice.

În cazul radiațiilor γ, cu cît energia radiațiilor este mai mare cu atît absorbția în pelicula sensibilă este mai mică. În medie, la expunerea la radiații γ densitatea grăunților developabili este de 100 ori mai mică decît la expunerea la radiații β. Pentru acest motiv cînd se emit radiații γ împreună cu radiații β, influența radiațiilor γ este neglijabilă [12].

Lucrîndu-se cu emulsie de 5μ grosime, de granulație fină, cu o peliculă între emulsie și eșantion mai subțire de 1μ și cu eșantioane a căror grosime n-a depășit 3—5μ, s-a putut obține cea mai bună rezoluție de 2,5μ.

Pentru a reduce acumularea urmelor nedorite ale fondului cosmic, se poate lucra cu o emulsie lichidă, care se aplică numai în momentul expunerii. Emulsia lichidă, nu devine sensibilă decît după ce formează o peliculă uscată.

Metoda cu emulsie lichidă mai are avantajul că poate da o rezoluţie mai bună datorită faptului că după uscare, pelicula are o grosime mai mică decît grosimea unui film aplicat.

Pentru expunere se utilizează casete speciale care asigură expunerea concomitentă în aceleaşi condiţii a mai multor probe.

Timpul de expunere este determinat de timpul necesar pentru a obţine o densitate de înnegrire convenabilă (minimum 10 grăunţi/100μ^2). Trebuie să se ţină seama de numărul de grăunţi care pot fi făcuţi developabili de o anumită radiaţie. Spre exemplu pentru o anumită emulsie, s-a determinat că radiaţia β a P^{32} are un randament de formarea grăunţilor developabili de 0,5 în timp ce pentru radiaţia β a S^{35} randamentul de formare a grăunţilor developabili este 1,8 [12].

Cunoscînd activitatea eşantionului, randamentul radiaţiei şi alegînd un număr de grăunţi developabili pe unitatea de suprafaţă, se poate aproxima timpul de expunere.

În lipsa acestor date, durata de expunere se determină introducînd o serie de *probe martori* care se scot din timp în timp, stabilindu-se astfel timpul optim de expunere.

În general, durata de expunere variază în funcţie de calitatea emulsiei fotografice, de natura şi energia radiaţiilor emise, de la cîteva ore pînă la 100 de ore.

Developarea şi fixarea se efectuează în mod obişnuit ca pentru orice film.

CONCLUZII

— Cu ajutorul izotopilor radioactivi, studiul structurii metalelor se face prin determinarea directă şi locală a compoziţiei şi respectiv a proprietăţilor reale ale unor microvolume de metal.

— Folosind atomii marcaţi şi metoda automicroradiografiei se trece de la rezultate medii, statistice, la cunoaşterea proprietăţilor locale ale materiei şi la urmărirea mişcării de difuzie a atomilor, sub influenţa tratamentelor la care este supus aliajul respectiv.

— Rezultatele obţinute prin automicroradiografie dau posibilitatea de a se rezolva cantitativ problema difuziei componenţilor în aliaje, difuzia în interiorul şi la marginea grăunţilor.

— Prin metoda autoradiografică se pune în evidenţă mecanismul prin care micile adaose de elemente influenţează structura aliajelor, se poate urmări repartizarea unor elemente şi se poate determina natura unor constituienţi.

— Utilizînd metoda automicroradiografiei, se pot rezolva numeroase probleme ale structurii stării metalice, pentru care această metodă constituie, de multe ori, singurul mijloc de cercetare.

НОВОЕ В ИЗУЧЕНИИ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ МЕТОДОМ АВТОРАДИОГРАФИИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Метод применения радиоактивных изотопов является методом, который с успехом можно применять при изучении микронеоднородностей, при изучении процессов выделения новых фаз для определения распределения элементов в структуре сплавов и т. д. В настоящей работе делается попытка показать, какова возможность выявления микрораспределения элементов в металлических сплавах методом авторадиографии и доказывается расчетами и практическими соображениями преимущества этого нового метода исследования.

Подчеркивается возможность определения состава и, соответственно, реальных свойств отдельных микрообъемов металла и, следовательно, возможность перехода от среднестатистических результатов к познанию локальных свойств материи.

ASPECTS NOUVEAUX DE L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES ALLIAGES À L'AIDE DE L'AUTORADIOGRAPHIE

RÉSUMÉ

Une méthode, qui s'est révélée fructueuse lors de l'étude des microségrégations et des processus de précipitation, lors de la détermination de la distribution de certains éléments dans la structure des alliages, etc., est celle qui consiste à employer les isotopes radio-actifs. Dans cet article, les auteurs insistent sur la possibilité d'établir, d'une manière évidente, la distribution microscopique des éléments des alliages métalliques par autoradiographie et démontrent, par des calculs et certaines indications pratiques qu'ils donnent, les avantages de cette nouvelle méthode de recherche.

Ils relèvent la possibilité de déterminer la composition et, par là, les propriétés effectives réelles de certains microvolumes de métal, donc, la possibilité d'obtenir des données relatives aux propriétés locales de la matière au lieu de résultats moyens statistiques.

BIBLIOGRAFIE

1. G. GLAWITSCH, Zeitschrift für Metallkunde, *3* (1956).
2. И. Е. Болотов, Заводская лаборатория, *6* (1956).
3. Mc LEAN, Metal treatment and drop forging, *2* (1956).

4. A. KOHN, J. DOUMÈRE, Revue de métallurgie, *3*, (1955).
5. A. KOHN, Revue de métallurgie, *3* (1951).
6. H. KRAINER, E. KRAINER, Schweitzer Archiv, *12* (1956).
7. И. Е. Болотов, М. Т. Гольдштейн, Заводская лаборатория, *7*, 828—830 (1955).
8. H. K. GÖRLICH, H. GOOSSENS, H. SCHENCK, Archiv für das Eisenhüttenwesen, *7*, (1955).
9. I. KULIKOW, Wiss. Annal, *4* (1957).
10. * * * Доклады Советской делегации на Международной Конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 62—82 (1955).
11. С. В. Румянцев, Контроль качества металлов гамма-лучами, Металлургиздат, Москва, 1954.
12. R. H. HERZ, Nucleonus, *3* (1951).

CONSIDERAȚII ASUPRA OȚELURILOR CU AZOT

DE

S. BERCU, A. KATHREIN și R. FISCHGOLD

Azotul este prezent în majoritatea oțelurilor, el apărînd în analiza chimică fie sub formă de urme nedozabile, fie în cantități extrem de mici (de regulă <0,03%). Încă de multă vreme s-a observat că între diagrama Fe-C și Fe-N, există o analogie considerabilă, lucru de altfel normal, dacă ținem seama de faptul că razele atomice ale carbonului și azotului sînt foarte apropiate ($r_C = 1{,}54$ Å, $r_N = 1{,}42$ Å).

În 1913 se publică de către Andrew primele lucrări asupra diagramei Fe-N, completate ulterior de alți autori [1] (fig. 1) și tot în același timp, prof. Cijevschi din Kiev dă o metodă de dozare cantitativă a azotului în oțel [2] care se mai utilizează și astăzi.

Deși din punct de vedere teoretic și experimental studiile ulterioare ale lui R. Franks [3], Kinzel [4] și alții au demonstrat faptul că azotul este un excelent stabilizator al domeniului γ din oțeluri, pe care tinde să-l lărgească, abia după cel de-al doilea război mondial s-au întreprins studii mai amănunțite [5], [6] [7], [8] care au permis să se tragă unele concluzii în ceea ce privește variația proprietăților fizice și mecanice în funcție de creșterea conținutului de azot peste limita indicată mai sus, adică pentru $N > 0{,}03\%$.

Primele încercări de utilizare a azotului pe plan industrial s-au făcut în urma constatării efectului pe care îl are acesta în oțelurile feritice cu Cr și anume împiedicarea creșterii granulației la aceste oțeluri.

Tendința oțelurilor feritice cu Cr de a-și mări granulația în timpul încălzirii, îngreuna și în unele cazuri făcea chiar imposibilă prelucrarea acestor oțeluri prin laminare [1].

Studiindu-se însă efectul stabilizator pe care îl are azotul asupra granulației s-a constatat că acesta mărește în același timp și proprietățile refractare a oțelului. putînd înlocui în bune condiții unele elemente de aliere ale acestor oțeluri în special nichelul.

Larga dezvoltare a industriei aeronautice, a celei constructoare de motoare, de turbine etc. a cerut și cere continuu cantități tot mai mari de

oțeluri rezistente la temperaturi înalte. Faptul acesta a dus după sine la o cerință acută de metale neferoase, ce intervin ca elemente de aliere în aceste oțeluri, în special Ni.

Pentru a micșora consumul acestor metale care deveneau din zi în zi mai deficitare, s-au întreprins studii laborioase în special în perioada celui de-al doilea război mondial, în direcția înlocuirii elementelor deficitare cu altele mai ușor procurabile.

O atenție deosebită a fost dată în special stabilirii unui procedeu tehnologic convenabil, care să permită eliminarea totală sau parțială a nichelului prin introducerea azotului, fără ca prin aceasta să se ajungă la o micșorare a valorilor proprietăților fizico-mecanice a acestor oțeluri.

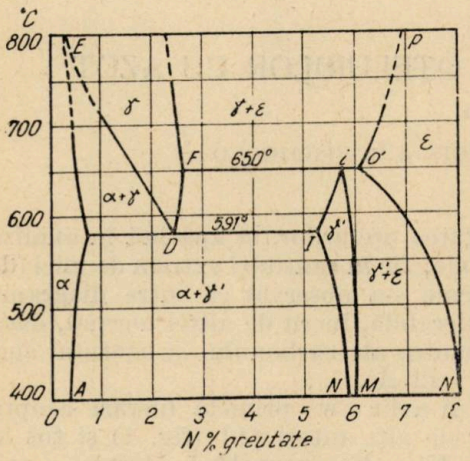


Fig. 1. — Diagrama Fe-N.

Astăzi, în urma studiilor întreprinse, se pot ști cu suficientă precizie formele structurale pe care le poate lua azotul, în urma introducerii sale ca element de aliere în diversele tipuri de oțeluri.

De asemenea, se cunoaște — nu în aceeași măsură însă — efectul pozitiv sau negativ pe care îl poate avea asupra proprietăților fizico-mecanice a acestor oțeluri variația azotului ca element de aliere, în raport cu celelalte elemente de aliere pe care le conține oțelul respectiv.

Lucrul însă, care nu a fost pus decît în foarte mică măsură la punct este procedeul tehnologic care să cuprindă toate etapele — pregătirea prealiajelor, elaborarea, prelucrarea plastică — și care să poată să fie astfel condus încît să rezulte la sfîrșit un material cu proprietățile fizico-mecanice dorite.

FORMELE STRUCTURALE ALE AZOTULUI ÎN OȚELURI

Azotul se găsește în oțel în special sub formă de soluții solide, sub formă de nitruri sau sub formă de incluziuni gazometalice.

Aceste forme le găsim prezente în oțel astfel :

a — faza α (nitro-ferită)

b — faza γ (nitro-austenită)

c — diferiți compuși cu fierul (ca de ex. : Fe_4N, Fe_2N, Fe_3N etc.

d — nitruri complexe și carbonitruri.

Nu este exclusă de asemenea nici posibilitatea formării unor compuși complecși de forma (Fe Cr), $_xN$.

Unele studii [6], [9], indică o lege destul de simplă (relația lui Sieverts) după care se poate deduce următoarea dependență între solubilitatea azotu-

lui în fier lichid (N_0) și presiunea parțială a azotului în faza gazoasă (P_N):

$$N_0 = K\sqrt{P_N} \qquad (1)$$

unde K este o constantă.

Din relația (1) viteza de absorbție $\frac{dN}{dt}$ se obține foarte ușor prin diferențiere

$$\frac{dN}{dt} = K(N_0 - N).$$

Aceste relații pot suferi abateri, datorită în primul rînd influenței celorlalte elemente de aliere. În tabela 1 se arată efectul pe care îl exercită unele elemente de aliere asupra solubilității azotului în fierul lichid.

Tabela 1

Sistemul în care s-a introdus azot	Efectul exercitat de elementele de aliere asupra solubilității azotului în fierul lichid
Fe—C	Descreşte, se supune legii lui Sieverts
Fe—P	Idem
Fe—Cr	Se măreşte, abateri de la legea lui Sieverts
Fe—Mn	Descreşte puțin, o dată cu creşterea temperaturii
Fe—Ni	Descreşte pentru Ni > 10%; creşte pentru Ni < 10%
Fe—Cr—Ni	Prezența simultană a Cr şi Ni provoacă o puternică creştere a solubilității dacă Ni ⩽ 3%

A. N. Morozov [6], în urma studiului întreprins, a ajuns de asemenea la concluzia că solubilitatea azotului în fier lichid (în orice interval de presiuni şi temperaturi) este direct proporțională cu rădăcina pătrată din valoarea presiunii, adică azotul se dizolvă în fier în stare atomică sau formează compuşi chimici, conținînd un atom de gaz la un atom sau mai mulți atomi de fier.

Solubilitatea azotului în fier α şi γ diferă foarte mult (fig. 2).

Pentru determinarea procentului de azot dizolvat în fier s-au făcut încercări de tratare a fierului la 600—700°C în curent de NH_3. În urma acestui tratament rezultă un fier azotat cu 11,2% N. La încălzirea acestuia în vid la 440—550°C rămîne un reziduu cu 5,9% N ce ar corespunde unui compus Fe_4N_2. Încălzit în vid peste 560°C rămîne numai 0,5% N valoare ce este considerată ca maximum ce se poate dizolva în fier.

Studiile întreprinse [1] au putut separa două forme de compuşi definiți Fe_2N şi Fe_4N între care există un eutectoid ce prezintă o structură similară cu a troostitei. După Try acest eutectoid ar corespunde unui procent de 1,5% N (mai recent 2%).

Ca element de aliere, azotul, are mare afinitate pentru Al, Ti, Cr, Va, Zr.

Prezintă de asemenea tendința spre licuație, ca şi fosforul.

Azotul poate fi un bun element de aliere, în special în oțelurile inoxidabile cu Cr și Cr-Ni deoarece Cr din oțel absoarbe azotul cu foarte mare intensitate (CrN și Cr_2N).

În oțelurile feritice cu Cr cantitatea maximă de azot ce se poate introduce, fără a-i scădea calitățile este de 1/75...1/100 din conținutul de *crom* (în cazul depășirii acestor procente apare pericolul bifazicității fazelor α și γ).

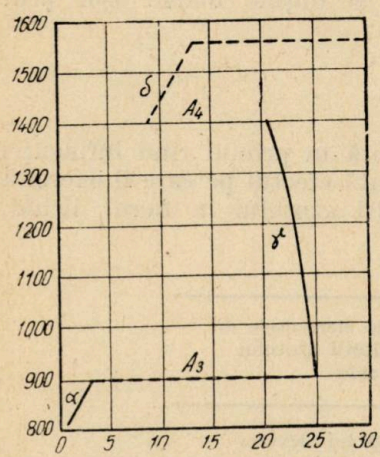


Fig. 2. — Solubilitatea azotului în fier la presiunea normală.

La aceste oțeluri azotul are o acțiune inoculantă cauzînd o micșorare a granulației.

În special acest efect prezintă importanță la oțelurile feritice cu 25—30% Cr la care micșorarea granulației nu se poate realiza prin tratament termic.

Fenomenul se presupune a fi următorul [1]: azotul trece la început în soluție, apoi precipită azoturi în urma alierii cu Cr.

Azoturile formate trec mult mai greu în soluție și în felul acesta împiedică creșterea granulației.

De asemenea, prezintă importanță faptul că azoturile de Cr la fel ca și carburile, scad viteza critică de călire influențînd astfel asupra transformărilor martensitice.

★

Calitatea pe care o prezintă azotul de a lărgi și a stabiliza domeniul γ poate fi folosită la oțelurile austenitice ca înlocuitor al nichelului [9], [10].

Astfel se poate obține o structură austenitică la un oțel la care s-a redus procentul de Ni pînă la 4%, prin adăugarea de 0,2—0.3% N.

Același lucru este valabil la oțelurile Cr-Ni sau Mn-Ni.

Studiile efectuate [1] au arătat de asemenea că prezența azotului are o influență pozitivă și în ceea ce privește coroziunea intercristalină a oțelurilor Cr-Ni și Cr-Mn.

Se pare însă că efectul său pozitiv este mult atenuat de prezența titanului și în special de un procent de carbon prea ridicat. În asemenea cazuri se poate folosi însă ca element de aliere Ta în locul Ti.

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE OȚELURILOR CU AZOT ȘI ÎNCERCĂRI DE PRODUCERE ALE ACESTORA

Din punctul de vedere al influenței asupra proprietăților mecanice, azotul are o acțiune similară cu cea a P.

O dată cu creșterea conținutului de azot, proprietățile mecanice ale oțelului, care caracterizează rezistența la deformație, *cresc* (limita de

elasticitate, rezistența la rupere, duritatea); iar proprietățile care caracterizează capacitatea de deformație, *scad* (alungirea relativă, contracția și rezilienta).

Azotul ridică mai ales limita de curgere, precum și rezistenta σ_r. La oțelul austenitico-feritic nu modifică rezistența și duritatea la îmbătrînire . Azotul îmbunătățește capacitatea de deformare la rece a oțelului Cr-Ni.

În privința influenței azotului asupra fragilității de revenire, studiile efectuate [11] încearcă să demonstreze rolul preponderent al acestuia. S-au făcut încercări cu probe obținute prin topire într-un cuptor cu inducție cu creuzet de magnezită. S-a pornit de la fier electrolitic, mangan electrolitic, negru de fum și mangan azotat.

Azotarea manganului s-a realizat prin trecerea unui curent de amoniac peste praf de mangan la 700°C timp de 2—3 ore. Epruvetele de tip Charpy călite și apoi revenite au fost supuse unui proces de îmbătrînire naturală timp de 10 zile.

Efectuîndu-se probele de rezilienţă, s-a observat că pînă la un conținut de 0,01% N nu se remarcă o fragilitate la revenire. Peste 0,02% N fragilitatea crește considerabil. Probele revenite la o temperatură peste 580°C (temperatura la care azotul trece în soluție) și răcite în apă, nu mai prezintă fenomenul de fragilitate. Fenomenul se datorește faptului că nu au mai precipitat azoturile. Pentru verificarea acestei ipoteze s-au elaborat șarje identice adăugîndu-se elemente denitrurante Al, Ti, Mo. Încercările de rezilienţă au confirmat presupunerile inițiale. Azotul legat chimic nu se mai poate separa sub formă de precipitații de azoturi în timpul revenirii și în consecință oțelul nu mai prezintă fenomenul de fragilitate.

Este important de subliniat că la oțelurile austenitice (inclusiv la cele de tip refractar), nu pot fi obținute valori ridicate ale proprietăților mecanice exclusiv pe seama introducerii azotului în baia metalică în decursul elaborării, deoarece variații mici ale conținutului de azot pot provoca schimbări considerabile în ceea ce privește caracteristicile mecanice. Nu trebuie scăpat din vedere faptul că azotul are o mare afinitate față de unele elemente de aliere, cum ar fi Cr și Ti, cu care poate da compuși excesiv de duri, fapt care provoacă uneori greutăți la prelucrările ulterioare prin deformări plastice. De asemenea, trebuie de ales judicios agentul prin intermediul căruia azotul se fixează în oțel.

Prosvirin și Saverin au făcut o serie de experiențe (citat în [10]) pentru a studia alegerea unui ciclu cît mai rațional de obținere a unui oțel cu conținut sporit de azot ($N > 0{,}15\%$).

Oțelurile studiate de aceștia (tabela 2) au fost topite în cuptore cu înaltă frecvență, cu o capacitate de 10 kg. Introducerea azotului în baia metalică s-a realizat prin introducerea de *ferocrom-azotat.*

Lingourile de 10 kg obținute au fost supuse unei omogenizări timp de 4 ore.

Temperatura de omogenizare a lingourilor din oțel I și II a fost de 1200°C, iar a oțelurilor III și IV de 1100°C.

Tabela 2

Oțel	C	Cr	Ni	N	Si	Mn	S	P
I	0,12	27,01	—	0,550	0,028	0,57	0,028	0,018
II	0,12	27,02	—	0,310	0,028	0,59	0,028	0,018
III	0,12	19,90	8,58	0,044	0,430	0,53	0,025	0,018
IV	0,12	19,88	8,43	0,157	0,440	0,50	0,020	0,018

Domeniul de temperaturi ales pentru forjare s-a aplicat diferențiat (după cum structura oțelului era austenitică sau feritică) în modul următor :

temperatura inițială de forjare, °C		temperatura finală de forjare, °C	
oțel feritic	oțel austenitic	oțel feritic	oțel austenitic
1080...1120	1150...1200	720... 820	820

După forjare, răcirea s-a făcut în nisip (oțeluri feritice) sau în aer (oțeluri austenitice).

Încercările de tratament termic s-au făcut pe probe cu Ø 15 mm și lungime de 50 mm. Probele din oțelurile I și II au fost supuse unei căliri de la 1200°C, iar a oțelurilor din grupa II și IV la o călire de la 1100°C. Menținerea la temperatura de regim a fost de o oră (răcirea a fost făcută în apă).

În ceea ce privește îmbogățirea băii metalice în azot cea mai uzitată metodă constă în a introduce ferocrom azotat (N = 1,5 ... 3%), azotarea ferocromului făcîndu-se la 650 . . . 700°C [10] (prin nitrurarea cu amoniac a ferocromului [8] s-a demonstrat experimental că se pot obține procente de peste 6% N).

Încercările de a introduce azot gazos în oțelul lichid pe calea insuflării sale superficiale, sau a topirii oțelului sub zguri din săruri de cianuri, n-au dat rezultatele scontate.

Astfel de încercări au fost făcute într-un cuptor electric cu inducție cu creuzet de 2,8 kg pe lingouri de 500 g.

Depășirea procentului de 0,3% N a dus în cazul de față la o rebutare a materialului (se produc porozități în lingouri).

La topire se recomandă ca feroaliajul azotat să se introducă în ultima perioadă de topire sub zgură, în porții mici, temperatura metalului lichid fiind t = 1520 . . . 1540°C. Menținerea oțelului în domeniul temperaturilor de terminare a elaborării și de turnare (1480 ... 1550°C), nu este însoțită de dezazotare și nu duce la rebut (din punctul de vedere al analizei chimice).

Capacitatea oțelului Cr-Ni-Mo de exemplu, de a menține azotul la temperaturi pînă la 1550—1600°C este cauzată nu de prezența unor nitruri de Cr (deoarece acestea din urmă se disociază în oțel la 1100—1200°C), ci pe motivul că în aliajul lichid prezența cromului mărește solubilitatea azotului.

Există încercări pentru a se evidenția unele legi relative la influența azotului asupra cristalizării primare la cîteva oțeluri austenitice, dar rezultatele sînt nesigure.

Influența azotului asupra plasticității oțelului în *stare caldă* s-a studiat pe epruvete turnate, atît prin metoda comprimării sub presă, cît și prin forjare.

S-au studiat în paralel două șarje și anume :

Oțel	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	S	P
cu N	0,08	1,13	1,24	16,76	25,73	6,3	0,20	0,026	0,025
fără N	0,08	1,14	0,93	17,00	25,46	6,1	—	0,020	0,024

Prezența azotului în oțel micșorează oarecum capacitatea de deformare a oțelului turnat (la cald) în comparație cu cel fără azot, totuși, proprietățile plastice rămîn încă destul de ridicate.

Azotul nu influențează asupra creșterii limitei de fluaj.

Tot în vederea determinării gradului de deformare a materialului în stare turnată, au fost topite două șarje (cu și fără azot) și turnate apoi în lingouri de 1 kg ($N_2 = 0{,}16 \cdots 0{,}2\%$).

Încălzirea în vederea forjării s-a făcut după un regim similar cu cel aplicat oțelurilor inoxidabile. Prelucrarea s-a făcut aplicîndu-se lovituri ușoare la început. Intervalul temperaturilor de forjare trebuie să fie îngust (1080 — 900°C). Nu se recomandă a se începe forjarea la $T < 1100°C$. Experiențele efectuate au arătat că deși oțelul cu azot are o înaltă rezistență, proprietățile sale plastice sînt suficient de ridicate.

Proprietățile plastice la forjarea oțelului cu azot sînt modificate simțitor o dată cu creșterea conținutului de Cr. [12].

Cercetările efectuate asupra proprietăților oțelurilor cu azot au confirmat efectul pozitiv al azotului în special asupra oțelurilor refractare.

Astfel după S a m a r i n, 0,2% de azot echivalează cu 3% Ni în oțelurile inoxidabile de tip 18/8.

Uneori adaosuri de Mn pot elimina complet Ni din compoziția oțelului 18/8 îmbogățit cu azot. În lucrarea [5], F r a n k s dă următoarea compoziție a unui oțel recomandat ca înlocuitor pentru oțelul 18/8 :

$C = 0{,}06 \cdots 0{,}12\%$; $Cr = 16 \cdots 17{,}5\%$;

$Mn = 7 \cdots 9\%$; $N = 0{,}12 \cdots 0{,}18\%$

P r o s v i r i n și S a v e r i n (citat după [10]), și ulterior alți cercetători [13] au experimentat și recomandat o serie de oțeluri Cr-Ni austenitice cu conținut sporit de azot, care pot înlocui cu deplin succes oțeluri refractare cu mult nichel (tabela 3).

Tabela 3

Oțelul propus (cu conținut sporit de azot)				Oțelul pe care îl pot înlocui
C	Cr	Ni	N	
0,12	17···19%	5	0,2	18—9
0,12	18	9	0,15	12—12
0,13	25	13	0,25	25—20

În studiul lui A. Roos [8] acesta confirmă cele indicate de Samarin și anume că un adaos de 0,15 . . . 0,25% N în oțelurile austenitice, poate înlocui 4...5% Ni. În tabela 4 (redată după studiul lui A. Roos) lucrul acesta apare foarte clar.

Tabela 4

C%	Cr%	Ni%	Si%	N%	Mn%	Economia de Ni realizată %
0,2	18	5	0,1	0,15...0,2	—	3
0,2	23...27	0,6	1,2	0,2	1,5	5
0,15	23...30	0,6	0,2	0,2	1,5	5

Se vede din datele tabelei 4, că prezența simultană a azotului și manganului, permite o creștere considerabilă a economiei de nichel. Mergîndu-se pe aceeași cale, s-a reușit chiar a se crea o marcă nouă de oțel Cr-Mn [14], cu un conținut foarte ridicat de azot (N = 0,65%). Tot în această lucrare, se citează un alt oțel creat de curînd, Cr—17%; Mn—15%; N—0,4%; Ni—urme, în care prezența simultană a azotului și a manganului, precum și alegerea unei valori corespunzătoare a raportului Cr/N au dus la eliminarea nichelului și crearea unei mărci noi de oțel inoxidabil cu proprietăți mecanice și fizice superioare față de alte mărci de oțeluri inoxidabile, cunoscute în practica curentă.

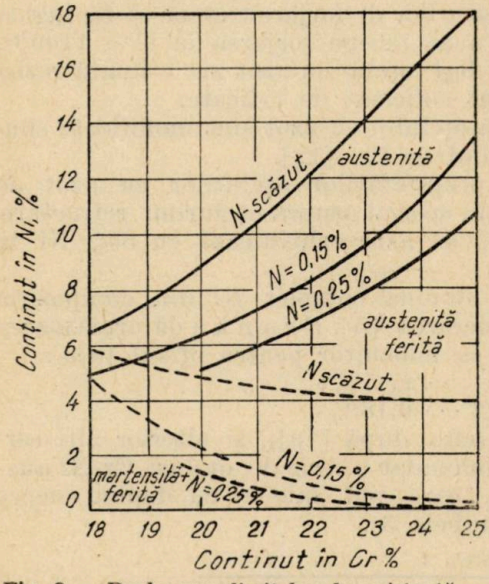


Fig. 3. — Deplasarea limitelor de existență a fazelor austenită și austenită-ferită prin adaos de N.

În lucrarea sa [15] Colombier analizînd oțelurile cu azot întocmește o diagramă (fig. 3) în care arată cu cît poate fi redus procentul de Ni, în funcție de procentul de Cr și N, fără ca prin aceasta să se influențeze asupra caracteristicilor fizico-mecanice a materialului. Astfel el arată că este posibil să se înlocuiască 2,5...6% din nichel prin adaose de azot.

De asemenea, în aceeași lucrare indică o compoziție interesantă de oțel care poate înlocui oțelurile 18/8 și anume :

C ≈ 0,06% ; Mn ≈ 3,5% ; Cr ≈ 22% ; Ni ≈ 4% ; N ≈ 0,2%.

În figura 4 [15] sînt redate schematic diferite tipuri de oțeluri austenitice cu Cr-Ni-N printre care și cel subliniat anterior.

Merită atenție de asemenea și rolul pe care îl poate juca azotul în oțelurile Cr-Mn.

Procente mici de azot (0,2—0,25% N) adăugate în compoziția acestor oțeluri, le pot face capabile de a înlocui cu succes oțelurile manganoase cu Ni destinate construcțiilor sudate.

O serie de încercări experimentale au fost întreprinse și în cadrul Centrului de cercetări metalurgice.

Primele încercări experimentale au fost executate la Combinatul metalurgic Reșița*) și au constat din următoarele :

1. Încercări de preparare a ferocromului azotat.

2. Stabilirea unei metode de dozare chimică a azotului din ferocrom și oțel.

Restul încercărilor au dost continuate în laboratoarele Centrului de cercetări metalurgice.

În acest scop, la Reșița s-a amenajat o instalație alcătuită dintr-un cuptor încălzit cu gaz de cocs în care s-a montat un creuzet. Aceasta a fost încărcat cu bucăți de FeCr de 10...15% grosime. Prin această încărcătură se trecea un curent de azot (dintr-o butelie) prin intermediul unui tub de cuarț de Ø 10 mm care ajungea pînă în fundul creuzetului. Gazul înainte de a intra în creuzet era trecut peste strunjitură de Cu încălzită la roșu cu scopul de a se reține oxigenul (care se găsește în cantitate de circa 8% în azotul tehnic).

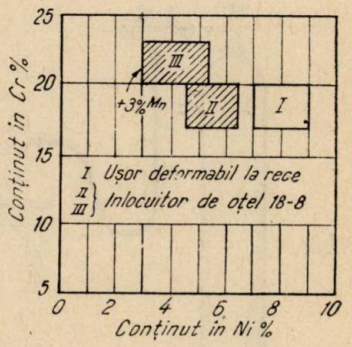


Fig. 4. — Comparație între oțeluri Cr-Ni-N folosibile în practică.

Tratarea Fe-Cr cu N s-a făcut la temperatura de 1200°C timp de două ore. Ferocromul azotat obținut a fost răcit rapid iar analiza chimică a arătat un conținut de 1—3% N.

Raportul Cr/N fiind de aproximativ 35 : 1 acest FeCr-N ar putea fi folosit numai în cazul că se urmărește obținerea unui oțel cu azot cu un conținut ridicat de Cr.

Pentru a realiza un prealiaj de Fe-Cr cu un conținut mai ridicat de N s-a încercat a se ridica temperatura de azotare a Fe-Cr folosindu-se în acest scop un cuptor cu inducție.

Datorită însă procentului ridicat de Cr căptușala acidă a cuptorului nu a rezistat și a fost străpunsă.

Întrucît condițiile uzinale de la Combinatul metalurgic Reșița nu au permis continuarea studiului în vederea obținerii unui prealiaj cu un conținut ridicat de azot s-a încercat montarea unei instalații pentru acest scop, la Central de cercetări metalurgice.

Aici încercările au fost efectuate folosindu-se doi agenți de azotare : amoniacul și azotul.

---

*) În colaborare cu ing. Gh. Ilin.

Atît în încercările cu NH_3 cît și cu H_2 s-au variat parametrii timp și temperatură.

Instalația de tratare cu NH_3 a cuprins : butelie de NH_3 gazos, reductor de presiune, vas de spălarea gazului de vaporii de apă, tub de cuarț, cuptor de încălzire (de tip LEW cu baghete de silit) cu creuzet bine etanșeizat (fig. 5).

Pentru început s-au efectuat patru șarje : două la 800°C durata fiind de 2 și 4 ore și două la 900°C respectîndu-se același regim. Durata

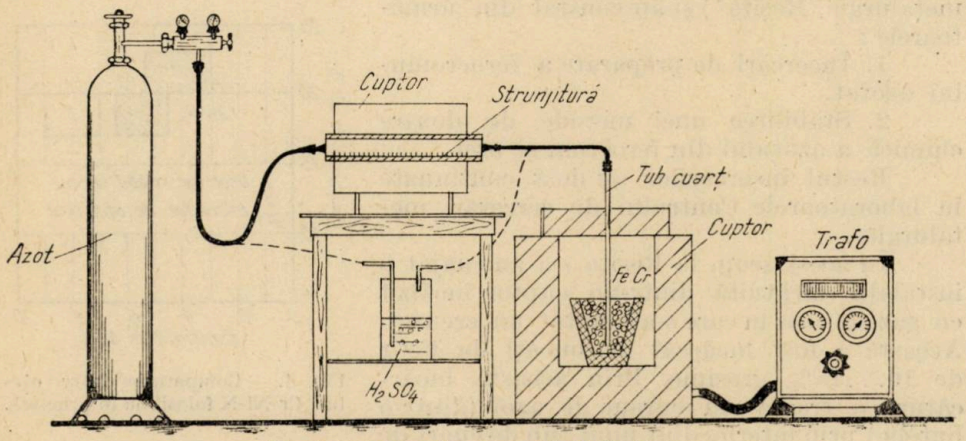


Fig. 5. — Instalație de azotizat Fe-Cr.

întregului ciclu de încălzire și răcire (de la 300—800 (900)—300°C) a fost de 7 ore.

Al doilea ciclu de experiențe s-a efectuat folosind azotul ca azotizant în aceeași instalație unde în locul vasului de spălare cu H_2SO_4 s-a instalat un cuptor ce încălzea strunjitură de Cu la 800°C. În această instalație s-au efectuat patru șarje de FeCr-N la temperaturile de 600, 650, 700 și 750°C cu o durată de 4 ore.

Dozarea analitică a azotului atît în ferocrom cît și în oțelul aliat cu Cr reprezintă încă o problemă care nici în străinătate nu a fost pusă complet la punct. Se poartă încă multe discuții în această privință iar metodele uzitate astăzi sînt viu criticate.

Metodele obișnuite folosite la oțeluri pentru determinarea azotului în cazul unor procente foarte mici, sînt nesatisfăcătoare în cazul oțelului și a feroaliajului cu mult N și Cr.

Prezența Cr care formează azoturi greu dezagregabile conduce la rezultate eronate în minus.

Metoda de dozare încercată în cadrul experiențelor efectuate la Combinatul metalurgic Reșița a constat în următoarele :

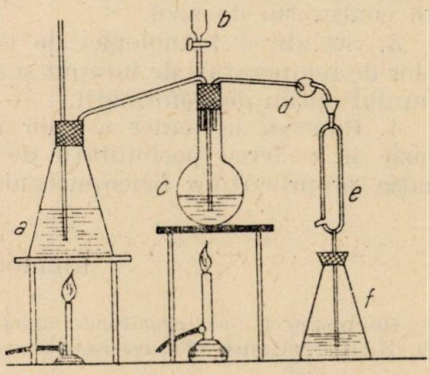
2 g probă fin măcinată de Fe-Cr azotat se introduc într-o fiolă Erlenmayer de 300 cm^3 prevăzută cu o pîlnie Göckel, în care se găsește o soluție de HCl 1 : 1. Dizolvarea probei se face în circa 20 cm^3 HCl 1 : 1 la rece, iar apoi se adaugă 51 cm^3 $HClO_4$ conc. și 10 cm^3 H_3PO_4 conc. și

se încălzește pînă la apariția fumului alb. Se lasă să se răcească și apoi se dizolvă reziduul în 100 cm^3 apă caldă și se fierbe pînă ce soluția devine clară. Dacă nu se clarifică, părțile insolubile pot fi aduse în soluție adăugînd circa 5 cm^3 HCl conc.

Soluția clară este trecută prin pîlnia *b* (fig. 6) într-un balon de aproximativ 500 cm^3 cu fund plat, în care s-a pus în prealabil 100 cm^3 NaOH 30%. Reacția este vehementă chiar la rece și trebuie barbotați de la început vapori de apă prin instalație. După cîteva minute, se începe și încălzirea balonului *c*, pentru a preveni absorbția acidului din vasul de captare *f*.

În acest vas se pun, pentru absorbția amoniacului distilat, 100 cm^3 H_2SO_4 N/10. După aproximativ 60 de minute distilarea este terminată.

Excesul de acid se titrează cu o soluție N/10 de NaOH. Toată operația se repetă pe urmă, fără a adăuga materialul de analizat, ca probă oarbă. Scăzînd rezultatul probei oarbe din valoarea găsită pentru proba de analizat și împărțind la cantitatea cîntărită, rezultă conținutul în azot% al ferocromului. Metoda descrisă mai sus va trebui încă verificată.



a - Generatori de vapori de apă
b - Pîlnie de introducere a sol. de analizat
c - Balon de reacție
d - Deflegmator
e - Refrigerent
f - Vas de captare al amoniacului

Fig. 6. — Instalația de dozat azotul din Fe-Cr și oțel cu azot.

Actualmente se fac încercări de determinarea azotului pe cale polarografică.

Menționăm de asemenea faptul că s-au efectuat și încercări directe de a azota baia din oțel prin barbotare de azot. În acest scop s-a folosit un cuptor cu inducția de 10 kg și după topirea șarjei de oțel, a cărei compoziție era apropiată de a oțelului 18/8 cu excepția Ni s-a început barbotarea. Rezultatele au fost însă nesatisfăcătoare.

CONCLUZII

— Azotul este un element de aliere ce poate înlocui cu succes nichelul din oțelurile austenitice refractare și anticorosive în special cele de tipul 18/8; 12/12.

— Ca simplu element de aliere azotul stabilizează structura austenitică la temperatura normală, scade viteza critică de călire frînînd transformarea martensitică, împiedică coroziunea intercristalină la oțelurile Cr-Ni și Cr-Mn, și produce o micșorare a granulației oțelurilor aliate cu mult Cr.

Dificultățile principale care stau în fața fabricării unor astfel de oțeluri și în mod special fabricarea unui oțel pentru înlocuirea oțelului 18/8 ar fi în linii mari următoarele :

1. Fabricarea unui prealiaj cu conținut ridicat de azot.

2. Fixarea unei tehnologii juste de elaborare a oțelului și în mod special asigurarea unei compoziții cu variații cît mai mici în ceea ce privește conținutul de azot.

3. Stabilirea tehnologiei de deformare plastică cu alegerea intervalelor de temperaturi de început și sfîrșit de deformare precum și alegerea regimului optim de deformații.

4. Punerea la punct a unor metode de analiză chimică de mare precizie în vederea posibilității de studiu a relațiilor cantitative între variația proprietăților fizico-mecanice și conținutul de azot.

BIBLIOGRAFIE

1. E. HOUDREMONT, *Sonderstahlkunde*. Stahl-Eisen Verlag, Berlin, 1956.
2. В. И. ПРОСВИРИН, *Физико-химические исследования металлов*. Машгиз, Москва, 1950.
3. R. FRANKS. *High nitrogen chromium steels*. Transactions A.S.M., 1935.
4. P. ФРАНКС КИНЦЕЛЬ, *Жаропрочные стали*. Металлургиздат, Москва, 1944.
5. R. FRANKS, W. O. BINDER, J. THOMSON, *Austenitic Cr - Mn - Ni steels containing nitrogen*. Transactions of Am. Soc. for metals, 1955.
6. А. Н. МОРОЗОВ, *Азот и водород в стали*. Металлургиздат, Москва, 1950.
7. В. И. ПРОСВИРИН, *Азот в стали*. Металлургиздат, Москва, 1948.
8. A. ROOS, *Une application de la chimie atomique en métalurgie : Les aciers avec azote*. Chimie et industrie, *2* (1954).
9. F. MARATRAY, *L'influence de l'azote sur les propriétés des aciers*. La documentation métallurgique, *16* (1953).
10. * * * *Вопросы металловедения аустенитных сталей*. Машгиз, Москва, 1950.
11. IUNOSHIM IMAI, TETSURO ISHIZAKI, *L'azote dans les aciers alliés*. S. C. I. Rep. R.I.T.U. *6* (1950).
12. FR. CLARK, *Metals at elevated temperatures*, Reinhold publishing house, NewYork, 1950.
13. * * * *Физико-химические методы исследования металлов*. Машгиз, Москва, 1950.
14. J. F. CARGON, V. E. ZACKAY, *High nitrogen cast austenitic steels*. J. of. metals, 7 (1955),
15. COLOMBIER, HOCHMANN, *Aciers inoxidables et réfractaires*. Dunod, Paris, 1955.
16. I. ROQUET, *Contribution au dosage de l'azote dans certains aciers alliés et ferro-alliages*. Revue de métallurgie, *3* (1952).

CERCETĂRI CU PRIVIRE LA INFLUENŢA FOSFORULUI ASUPRA PROPRIETĂŢILOR MECANICE ALE FONTEI CU GRAFIT NODULAR*)

DE

IULIAN CAZACU şi ALEXANDRU FECHETE

Începînd din anul 1956 la Uzinele de tractoare „Ernst Thälman" din Oraşul Stalin au început să se toarne arbori cotiţi din fontă cu grafit nodular, rezistenţi la uzură şi cu capacitate de absorbire a vibraţiilor, superioare oţelului.

La început, rezultatele nu au fost mulţumitoare, datorită sistemului necorespunzător de introducere a magneziului în fonta lichidă cu ajutorul cartuşelor refractare, iar pe de altă parte piesele avînd manetoanele de 75 mm şi palierele de 85 mm, prezentau defecte de retasură destul de pronunţate, cu toate că s-au aplicat maselote mari, pe lîngă defectele de aderenţe, inevitabile turnării la crud a unor piese cu asemenea dimensiuni.

De aceea, s-a impus revizuirea radicală a tehnologiei de turnare a arborelui, şi anume: turnarea în forme-coji, precum şi reducerea secţiunii pereţilor piesei la 8—10 mm. Introducerea magneziului în fontă s-a făcut direct la fundul oalei, fără clopote.

În acelaşi timp, dată fiind necesitatea asigurării unui minim de proprietăţi plastice, a fost nevoie de folosirea unor fonte cu conţinut scăzut de fosfor, ceea ce prezintă destul de mari greutăţi. De la început s-a impus cunoaşterea influenţei fosforului asupra proprietăţilor mecanice ale fontei cu grafit nodular.

În lucrarea de faţă s-a studiat influenţa conţinutului de fosfor asupra proprietăţilor mecanice ale fontei cu grafit nodular.

În vederea efectuării încercărilor, s-au confecţionat modele pentru turnarea în forme-coji a unor epruvete de ∅ 10 mm, lungi de 120 mm.

Fonta sintetică a fost elaborată, pe rînd, într-un cuptor electric trifazat de 500 kg şi într-un cuptor de inducţie de 150 kg.

În încărcătură s-au folosit deşeuri mărunte de electrozi, deşeuri de oţel şi ferosiliciu (75% Si).

Prima şarjă s-a elaborat în cuptorul de 500 kg cu căptuşeală acidă. Zgura a fost uşor reducătoare, datorită cocsului de pe vatră, culoarea ei fiind neagră şi pe alocuri cu pete cafenii.

---

*) Referat prezentat la Consfătuirea Academiei R.P.R. cu privire la fonta cu grafit nodular, din decembrie 1956.

Compoziția chimică a fontei inițiale (înainte de modificare) a fost următoarea : C = 3,17% ; Mn = 0,56% ; Si = 2,20% ; P = 0,092% ; S = 0,035% ; Cu = 0,01%.

Pentru obținerea unui conținut variabil de fosfor, fonta s-a evacuat în cantități de cîte aproximativ 50 kg, iar după fiecare oală evacuată, s-a adăugat în baie fero-fosfor cu 13% P așa fel, încît să se obțină o creștere progresivă a fosforului de cîte 0,05%—0,10%.

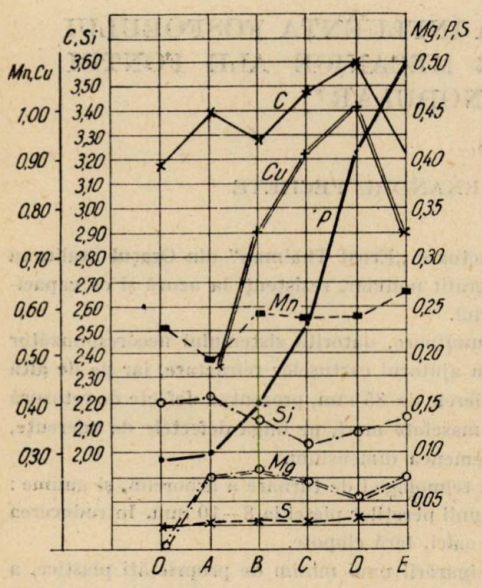


Fig. 1. — Compoziția chimică a epruvetelor turnate din șarja 1 (literele $A—E$ indică seria).

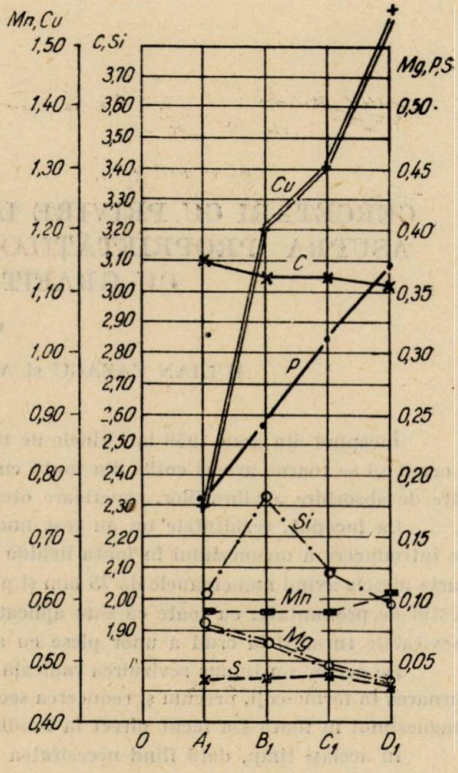


Fig. 2. — Compoziția chimică a epruvetelor turnate din șarja 2 (literele $A_1—D_1$ indică seria).

Modificarea a fost făcută cu un aliaj Cu—Mg cu următoarea compoziție : Mg = 23,56%, Cu = 73,92%, Al = 2,50%.

Modificatorul în cantitate de 0,3% a fost introdus direct pe fundul oalei încălzite, înainte de umplerea ei. Modificarea a decurs fără efect luminos puternic și fără aruncări de metal din oală.

Temperatura la turnare a fost de 1440—1480°C. Din prima șarjă s-au turnat cinci serii de epruvete, notate cu $A—E$, fonta nefiind inoculată cu nici un inoculant grafitizant.

Din a doua șarjă, elaborată în același cuptor de inducție, s-a turnat patru serii de epruvete inoculate cu Si-Ca (0,3%), notate cu $A_1—B_1$. Temperatura înainte de modificare a fost 1560°C, iar la turnare 1460—1490°C.

În ce privește alegerea tipului de modificator, este necesar de subliniat faptul că ea a fost dictată de condițiile de lucru pe bandă și necesitatea modificării unor cantități relativ mici de fontă (150—200 kg). Folosirea unui clopot de imersiune este incomodă și neproductivă într-o

turnătorie de mare serie și piese mici și mijlocii. Pe de altă parte, în literatură se arată [1] că în cazul unor oale mai mici de 200 kg, introducerea unor aliaje *grele* cu magneziu, de tipul Cu-Mg și Ni-Mg, simplifică procesul modificării; datorită greutății specifice mari, modificatorul se ridică mai greu la suprafața băii metalice, iar reacția decurge mai liniștit decît în cazul introducerii aliajului Fe-Si-Mg. Pe de altă parte, experiența de cinci ani de aliere a segmenților

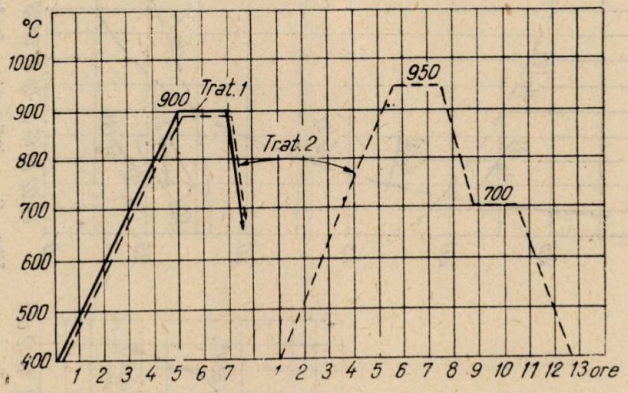


Fig. 3. — Diagrama tratamentelor termice aplicate epruvetelor turnate din șarja 1.

de piston cu 0,8—1,0% Cu, ne-a dovedit că adaosele de cupru au o influență pozitivă asupra rezistenței la uzură a fontei.

Compoziția chimică a epruvetelor celor două șarje este arătată în figurile 1 și 2. Variația

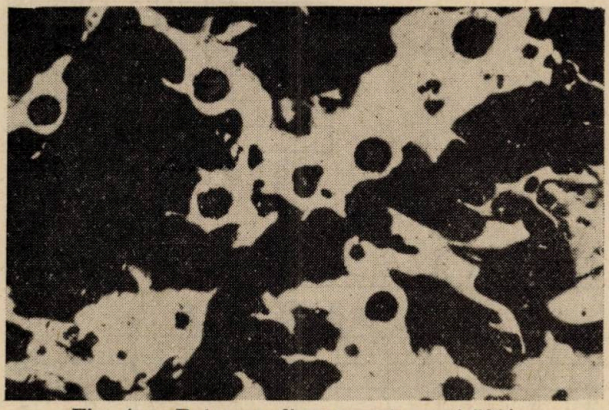


Fig. 4. — Retasura din epruveta cu 0,50%.

conținutului de cupru se explică prin diferențele dintre cantitățile de fontă din oală. Fonta n-a fost introdusă prin cîntărire, ci prin apreciere.

Șarja 1 se caracterizează printr-un conținut mediu de carbon de 3,39% și de siliciu de 2,13%, suma C + Si fiind cuprinsă între 5,34 și 5,69%. Conținutul de Mg, este cuprins între 0,054 și 0,076%.

Șarja 2 este caracterizată prin conținuturi medii de carbon de 3,05% și de siliciu de 2,09% suma C + Si fiind cuprinsă între 4,99 și 5,37%.

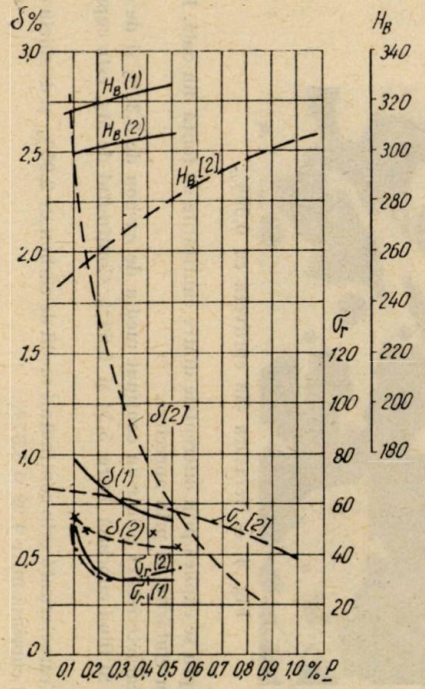


Fig. 5. — Influența fosforului asupra proprietăților mecanice șarja 1. Cifrele indică tratamentul termic.

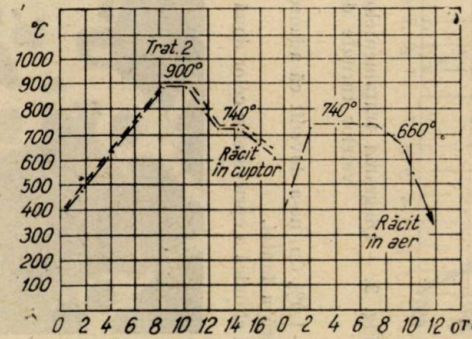


Fig. 6. — Diagrama tratamentului termic a epruvetelor turnate din șarja 2.

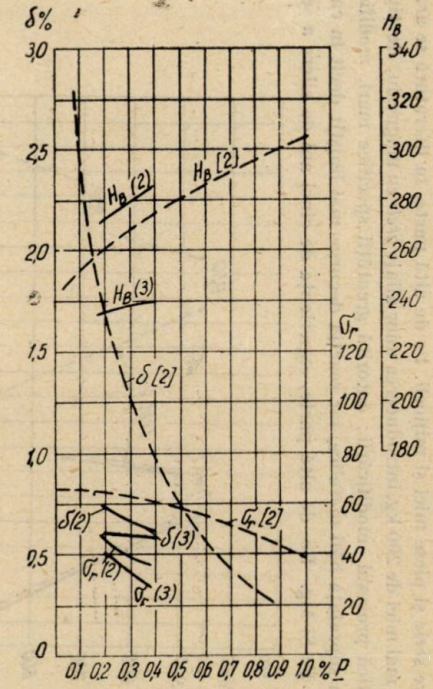


Fig. 7. — Influența fosforului asupra proprietăților mecanice (șarja 2).

Tratamentul termic folosit pentru unele serii din şarja 1 este arătat în figura 3.

Microstructurile epruvetelor din şarja 1 se caracterizează prin următoarele: grafitul este de formă nodulară în toate epruvetele, cu nodule mari, destul de uniform distribuite, alternate pe alocuri cu nodule mici, neuniform distribuite. Toate epruvetele netratate prezintă în structură perlită şi cementită liberă; la seria de epruvete supuse tratamentului 1 (fig. 3), s-a constatat că la cele cu 0,1% fosfor, (seria *A*, fig. 1) structura este perlitică lamelară, cu insule de cementită primară la cele cu 0,23% fosfor, (seria *C*, fig. 1) structura conţine perlită lamelară grosolană şi cementită aciculară; la epruvetele cu 0,50% P (seria *E*, fig. 1) apare perlită lamelară, alternată cu ferită şi cementită primară; la epruvetele cu fosforul mai mare de 0,23%, se constată apariţia unei retasuri axiale, a cărei mărime este proporţională cu creşterea conţinutului de fosfor (fig. 4). Această retasură nu apare la epruvetele cu 0,1 şi 0,15% P.

La seria de epruvete din şarja 1, supusă tratamentului 2, cu o încălzire de la 400 la 950°C cu viteza de 100°C pe oră, menţinere la 950°C timp de două ore, răcire în cuptor pînă la 700°C, menţinere la această temperatură timp de două ore şi apoi răcire în nisip în afara cuptorului (fig. 3), s-au constatat următoarele: la epruvetele cu 0,1% P, structura este perlitică lamelară, fină, cu zone feritice în jurul nodulelor de grafit şi urme de cementită, uniform repartizată; la epruvetele cu 0,50% P, apare perlită lamelară fină, alternată cu ferită în jurul grafitului nodular cu insule izolate de cementită.

După ambele tratamente nu s-a obţinut structura feritică din cauza conţinutului de cupru.

Proprietăţile mecanice (rezistenţă la rupere, σ_r alungire δ pe epruvete de Ø 8 mm şi duritate H_B) sînt date în figura 5. Pentru comparaţie s-au folosit datele corespunzătoare din literatură [2].

Se vede că odată cu creşterea conţinutului de fosfor, rezistenţa de rupere scade.

Se remarcă o scădere a valorilor alungirii după cel de-al doilea tratament, cu toate că era de aşteptat o creştere a lor.

Duritatea prezintă o creştere uşoară, iar epruvetele recoapte după tratamentul 2 (fig. 3) prezintă o scădere medie a durităţii cu 20 unităţi Brinell.

Diagrama tratamentelor termice pentru şarja 2 este dată în figura 6. Structura epruvetelor este perlitică, datorită conţinutului ridicat de fosfor (fig. 2), în fontă.

În figura 7 sînt date valorile proprietăţile mecanice pentru cea de-a doua şarjă.

CONCLUZII

1. Creşterea conţinutului de fosfor în fontă cu grafit nodular provoacă o scădere a rezistenţei la rupere şi alungirii precum şi o creştere a durităţii.

2. Creşterea conţinutului de fosfor provoacă apariţia şi o creştere proporţională a retasurii axiale, lucru care prezintă o deosebită importanţă atît pentru fonta cu grafit nodular cît şi pentru fonta cenuşie, unde acest fenomen a apărut în mod sistematic la piesele turnate la Uzinele de tractoare, „Ernst Thälman", din fontă de la Călan cu un conţinut de 0,25—0,30% P.

3. Cele patru tipuri de tratamente încercate confirmă faptul că adaosul de cupru stabilizează cementita secundară.

BIBLIOGRAFIE

1. Б. С. МИЛЬМАН, Сборник. *Получение отливок из высокопрочного чугуна.* Изд. АН СССР, Москва (1955).
2. L. SOFRONI Metalurgia şi construcţii de maşini, *5*, 32 — 38 (1956).

ACADEMICIANUL MIHAIL ALEXANDROVICI PAVLOV

În ziua de 10 ianuarie 1958 a încetat din viață după o carieră științifică de 70 de ani, Mihail Alexandrovici Pavlov, în vîrstă de 95 ani. El a fost unul din cei mai cunoscuți metalurgi furnaliști atît în U.R.S.S. cît și în alte țări.

Academicianul Pavlov s-a născut în anul 1863 într-o mică localitate situată la periferia Rusiei, în gubernia Bacu.

În ciuda unor condiții materiale extrem de grele, reușește să studieze la Petersburg, terminînd în anul 1885 Academia de mine.

M. A. Pavlov

Activitatea de practician și acea științifică a început-o din anul 1885. Primele probleme care l-au interesat în de aproape erau legate de funcționarea generatoarelor cu combustibil lemnos. Împreună cu Korvin-Krukovski s-a preocupat de influența aerului încălzit asupra mersului furnalului.

Lucrarea privind studiul procesului de elaborare în cuptoarele de la uzina Klimsk (publicată în 1894) i-a dat posibilitatea să privească critic o serie de teorii importante în legătură cu procesul din furnal.

În ceea ce privește procesul reducerii din furnal, M. A. Pavlov, a supus unei critici principiale, teoria cunoscutului savant francez Grünner care afirma că gradul desăvîrșirii funcțio-

nării furnalului depinde de apropierea acestui grad de mersul ideal (prin mers ideal Grünner înţelegea reducerea oxizilor de fier exclusiv pe cale indirectă).

Academicianul M. A. Pavlov a precizat că consumul minim de combustibil se realizează nu printr-un mers ideal, ci printr-un anumit raport optim al proceselor de reducere directă şi indirectă a oxizilor de fier.

Ţinînd seama de faptul că reducerea directă necesită o cantitate mai scăzută de carbon pe unitatea de fier decît cea indirectă (fiind însă necesară o cantitate mai mare de căldură). M. A. Pavlov şi-a exprimat părerea că reducerea directă în condiţiile acoperirii deficitului de căldură prin încălzirea vîntului poate duce la micşorarea consumului de combustibil. Crearea unor capitole atît de importante în teoria elaborării în furnal, dezvoltate în lucrarea *Studierea procesului de topire din furnalele de la uzina Klimovsk* au arătat că Rusia în persoana lui M. A. Pavlov, are un om de valoare ştiinţifică deosebită.

După mai mulţi ani de practică uzinală, M. A. Pavlov a fost ales în anul 1900 profesor de metalurgie la şcoala superioară de mine de la Ecaterinoslav astăzi Dnepropetrovsk.

În 1904 a fost numit profesor la Institutul politehnic din Petersburg.

În anul 1911, apare renumita sa lucrare *Bilanţul termic al proceselor metalurgice* alcătuită pe baza unui studiu critic al proceselor fizico-chimice.

De importanţă hotărîtoare pentru specialiştii în furnale a fost însă cartea sa scrisă în 1914 şi intitulată *Calculul încărcăturii din furnal*, care a pus bazele ştiinţifice ale calculelor de acest gen în siderurgie. În această carte, M. A. Pavlov a recomandat o metodă originală de calcul supunînd totodată unui examen critic diferite metode existente în acea perioadă.

În toată activitatea sa M. A. Pavlov, a ştiut să lege în mod strîns problemele ştiinţifice de practica de uzină.

Studiind cele mai de seamă centre metalurgice din lume, el a urmărit stabilirea profilului optim de furnal, ţinînd seama de încărcătura folosită precum şi de condiţiile de lucru.

Această activitate este reflectată în celebra sa lucrare *Determinarea dimensiunii furnalelor* apărută în 1910 şi reeditată de atunci în repetate rînduri atît în U.R.S.S., cît şi în alte ţări.

Una din cele mai bune lucrări care a rămas clasică, este *Metalurgia fontei* apărută în 1924 formată din trei părţi : 1) Materii prime. 2) Procesul de furnal şi 3) Furnale.

Metalurgia fontei s-a bucurat de o apreciere deosebită atît în U.R.S.S. cît şi în străinătate, servind şi astăzi drept material de bază atît studenţilor cît şi specialiştilor.

M. A. Pavlov a acordat o atenţie deosebită ridicării de cadre ştiinţifice. Sub îndrumarea sa directă s-a trecut la proiectarea furnaleor cu capacităţi mari (1500—2000 m^3).

Din iniţiativa sa o serie de instituţii ştiinţifice din U.R.S.S., au început studierea proprietăţilor fizice a zgurilor. Lucrările privind viscozitatea zgurilor au situat ştiinţa sovietică în domeniul metalurgiei pe un loc de frunte.

A fost timp de zeci de ani redactor la diferite reviste de specialitate.

A desfăşurat o bogată activitate pedagogică în Institutul politehnic din Leningrad, iar din 1921 şi în Academia de mine din Moscova (ulterior la Institutul de oţel din Moscova) fără a rupe legătura cu industria.

Pentru activitatea sa ştiinţifică în 1927 a fost ales membru corespondent, iar în 1933 membru activ al Academiei de Ştiinţe U.R.S.S.

Statul sovietic a preţuit contribuţia excepţională a academicianului M. A. Pavlov, pe tărîmul dezvoltării siderurgiei din U.R.S.S. acordîndu-i de patru ori Ordinul Lenin, odată Ordinul Muncii Steagul Roşu, iar în 1945 i s-a decernat titlul de Erou a muncii socialiste.

Prin moartea academicianului M. A. Pavlov, ştiinţa metalurgică pierde pe unul din cei mai mari reprezentanţi ai săi în domeniul teoriei proceselor de furnal.

M. Ispas

SESIUNEA ȘTIINȚIFICĂ DE COMUNICĂRI A TINERILOR CERCETĂTORI

În zilele de 25 și 26 aprilie a.c. a avut loc Sesiunea științifică de comunicări a unor lucrări efectuate de tinerii cercetători din institutele Academiei, în colaborare, sau sub îndrumarea științifică a șefilor de colective, sau a altor cadre de conducere din aceste institute.

În cadrul acestei sesiuni, organizate de Prezidiul Academiei în colaborare cu organizația U.T.M. s-au prezentat un număr de referate privind lucrări din domenii variate de cercetare.

Comunicările au fost efectuate pe secții, cuprinzînd institute apropiate ca direcție de cercetare.

Secția în cadrul căreia s-au prezentat și comunicările cercetătorilor din Centrul de cercetări metalurgice a fost prezidată de acad. Traian Tr. Negrescu.

Dolfi Drimer și Emeric Fokt au făcut o comunicare asupra lucrării intitulate *Studii cu privire la proprietățile electrice ale unor aliaje înalt rezistive de tipul soluțiilor solide*, efectuată sub conducerea științifică a candidatului în științe tehnice T. Dulămiță.

Autorii au urmărit punerea în evidență a existenței unei componente semiconductoare a rezistivității electrice. S-a dat o clasificare a aliajelor de tipul celor studiate, din punctul de vedere al apariției componentei semiconductoare. S-au dat explicații asupra cauzelor apariției acestei componente, atît din punctul de vedere al transformărilor de ordinul II, cît și în legătură cu rolul ce-l au diferitele impurități și marginile grăunților cristalini.

Nicolae Drăgan a prezentat o comunicare intitulată *Susceptibilitatea la fragilitatea reversibilă de revenire a oțelului de construcție aliat cu mangan în funcție de condițiile tratamentului termic*. În cadrul acestei lucrări, efectuată sub conducerea științifică a candidatului în științe tehnice Butu Rotenștein, s-a studiat influența condițiilor tratamentului termic (temperatura și durata de revenire, viteza de răcire după revenire) asupra susceptibilității oțelului la fenomenul studiat. Încercările de rezilință au fost efectuate la temperatura de —100°C, temperatură situată sub punctul de trecere a aspectului suprafeței de rupere de la structură mixtă la cea fragilă. S-au determinat domeniile de temperatură în cadrul cărora fenomenul se manifestă cu intensitate mai mare, precum și duratele de menținere la unele temperaturi în limitele cărora oțelul tinde spre regenerare.

În cadrul comunicării *Studiul proprietăților de turnare a fontelor brute de turnătorie*, prezentată de Constantin Cosneanu, s-au expus rezultatele cercetărilor asupra unor fonte indigene și străine, efectuate sub conducerea științifică a candidatului în științe tehnice Laurențiu Sofroni.

S-au studiat anomaliile fontelor indigene din punctul de vedere al contracției liniare libere și al volumului de retasuri. S-a ajuns la concluzia că : *a*) fonta Călan prezintă proprietăți de turnare care o deosebesc de celelalte fonte, probabil din cauza conținutului ridicat de gaze și incluziuni ; *b*) s-a constatat experimental că fonta cu grafit nodular se poate obține folosind în încărcătură nu numai fontă Vlăhița, ci orice fontă indigenă sau străină, cu condiția însă de a se respecta compoziția chimică.

Radu Simion a prezentat comunicarea intitulată *Oxidarea sulfurii naturale de zinc în funcție de presiunea parțială a oxigenului în gaze*, lucrarea fiind efectuată sub conducerea științifică a candidatului în științe tehnice Laura Grigoriu.

S-a studiat viteza și gradul de desulfurare a unui concentrat indigen în funcție de gradul de îmbogățire cu oxigen a aerului insuflat. S-a stabilit influența presiunii parțiale a oxigenului asupra gradului de desulfurare la diferite temperaturi cuprinse între 550 și 950°C.

Aceste date ar putea avea aplicabilitate practică imediată.

Comunicările au fost ascultate cu mult interes și pe marginea lor au avut loc discuții interesante.

În ședința de închidere a sesiunii, acad. Iorgu Iordan, din partea Prezidiului Academiei R.P.R., a scos în evidență concluziile care se degajă din desfășurarea primei Sesiuni a tinerilor cercetători din institutele Academiei și a subliniat necesitatea de a se organiza în fiecare an o asemenea sesiune.

Din partea C.C. al U.T.M., tov. Petre Gheorghe, secretar al Comitetului Central, a felicitat pe tinerii care au prezentat comunicări și a înmînat Diplome de onoare ale C.C. al U.T.M. unora din acești tineri.

B. Rotenștein

K. I. VASCENKO şi L. SOFRONI, *Fonta cu grafit nodular*. Ed. tehnică, Bucureşti 1957, 496 pag., 328 fig.

Volumul *Fonta cu grafit nodular* reprezintă de fapt o reeditare în limba romînă, însă o reeditare revizuită şi mult completată a cărţii profesorului K. I. Vascenko, *Magnievîi ciugun* (Fonta cu magneziu), apărută în limba rusă, în Editura Maşghiz, în 1957. Aceasta explică în acelaşi timp şi pentru ce autorii ei s-au preocupat de nodularea grafitului din fonte numa cu magneziu, cu excluderea celorlalţi agenţi modificatori, care ar putea avea efecte similare.

Monografia romînească este rezultatul unei lăudabile încercări de adaptare a textului sovietic la condiţiile din ţara noastră, ţinînd cont de posibilităţile, de a elabora fonte cu grafit nodular, în viitorul apropiat, pe baza materiilor prime şi a utilajului existent azi. Poate că acesta este totodată şi motivul pentru care autorii s-au preocupat exclusiv de retopirea fontelor în cubilouri, fără a se opri îndeajuns asupra celorlalte mijloace de topire.

Cartea începe printr-o expunere a datelor de ordin ştiinţific, cunoscute pînă azi, cu privire la răcirea şi solidificarea fontelor cu grafit nodular, date prezentate comparativ cu cele privitoare la fontele obişnuite, cenuşii şi albe.

Capitolele respective cuprind o bună parte din concepţiile, formulate în literatura de specialitate, în privinţa nodulării grafitului. Se insistă însă asupra părerilor mai vechi, într-o măsură mai mare decît asupra celor recente, pentru a se ajunge, în cele din urmă, să se formuleze unele concepţii personale ale autorilor, asupra aceloraşi probleme.

Urmează apoi o întreagă serie de consideraţii asupra alegerii compoziţiei chimice a fontelor primare. Aceasta este pusă în legătură cu influenţele gazelor şi ale diferiţilor agenţi automodificatori. În capitolul respectiv, se discută critic — şi cam prea pe larg — metodele practice folosibile pentru introducerea modificatorilor, însă pierzîndu-se din vedere necesitatea de a se descrie şi modul în care se pot elabora şi folosi unele dintre prealiajele neutilizate încă, la noi, pînă astăzi.

Capitolul IV cuprinde o largă descriere a proprietăţilor de turnare ale fontelor cu grafit nodular, cu numeroase date practice, rezultate din experienţa proprie a autorilor, în diverse probleme, ca de exemplu în calculul reţelelor de turnare, ale maselotelor etc.

Capitolul V este rezervat bazelor teoretice şi practice ale tratamentelor termice, aplicabile fontelor cu grafit nodular, baze care sînt discutate în legătură cu destinaţia pieselor turnate din asemenea materiale.

Descrierea — cu date practice — a proprietăţilor fizico-mecanice şi de exploatare ale fontelor cu grafit nodular, constituie obiectul capitolului VI.

Un capitol nou, și foarte interesant, este cel rezervat fontelor austenitice cu grafit nodular (VII).

În capitolul VIII, se tratează despre susceptibilitățile de sudare și de prelucrare, pe bază de deformări plastice, ale fontelor cu grafit nodular.

Capitolul IX este destinat descrierii defectelor caracteristice ale pieselor turnate din asemenea fonte, precum și mijloacelor recomandate pentru evitarea lor.

În sfîrșit, în capitolul X, se arată, în spirit critic, domeniile de aplicare și rezultate obținute în utilizarea pieselor turnate din materialele discutate.

După cum se vede, volumul îmbrățișează cea mai mare parte din problemele de ordin practic ale utilizării fontelor cu grafit nodular în industria constructoare de mașini. Materialul prezentat se bazează pe literatura de specialitate de pretutindeni, completat cu numeroase rezultate din practica personală a autorilor.

Aceștia au căutat de altfel să dea o cît mai completă fundamentare științifică diferitelor fenomene discutate, avansînd pe alocuri unele interpretări proprii, cum sînt de exemplu cele privitoare la formarea retasurilor și suflurilor și la modurile în care intervin contracțiile, în timpul răcirii și solidificării.

Lucrarea ar fi fost încă și mai utilă practicienilor dacă ar fi fost completată și cu un capitol relativ la controlul pieselor turnate, așa cum s-a făcut de altfel în numeroase alte probleme în ediția romînească, care cuprinde o serie de paragrafe și chiar capitole noi, privitoare la rezultatele cercetărilor publicate mai de curînd, în literatura mondială, atît din punctul de vedere al tehnologiei de uzină, cît și din acela al interpretărilor științifice ale fenomenelor.

Cu micile lipsuri semnalate — și despre care este de sperat că vor fi împlinite și corectate într-o viitoare ediție — cartea se recomandă tuturor celor preocupați, fie de perfecționarea fontelor cu grafit nodular, fie de lărgirea cîmpului lor de aplicare în țara noastră.

Autorii merită să fie felicitați pentru rezultatul pe care l-au dat eforturile depuse cu scopul de a prezenta, într-un ansamblu unitar și coerent, imensa majoritate a datelor documentare cunoscute astăzi asupra acestor interesante — și încă oarecum noi — materiale metalice.

Traian Tr. Negrescu

JERZY PIASKOWSKI, ALOJZY IANKOWSKI, *Zeliwo Sferoidalne* (Fonta nodulară) Panstwowe wydawnictwa techniczne, Warszawa, 1957, 232 pag., 168 figuri

Cartea inginerului magistru J. Piaskowski (Cracovia) și ing. A. Iankowski (Lodz) *Fonta nodulară* este una dintre puținele lucrări care tratează teoria și practica elaborării și turnării fontei cu grafit nodular, precum și proprietățile și domeniul de folosire ale acestei fonte.

Lucrarea este foarte bine documentată, cuprinzînd cele mai importante date din literatura mondială din acest domeniu, de asemenea dă o atenție deosebită experienței îndelungate și avansate a turnătoriilor poloneze, precum și rezultatelor obținute la Institutul de turnătorie din Cracovia.

Cartea este destinată inginerilor și tehnicienilor turnători, precum și constructorilor de mașini, putînd fi folosită de asemenea de studenții specialităților de turnătorie și siderurgie.

Partea întîi cuprinde bazele producerii fontei cu grafit nodular.

După un scurt istoric al fontei cu grafit nodular unde se arată și uzinele poloneze în care se produce această fontă (capitolul I), cartea prezintă în capitolul II clasificarea acestei fonte

în diferitele ţări ale lumii (Polonia, U.R.S.S., S.U.A., R.D. Germană). Capitolul II tratează structura (clasificarea grafitului nodular după normele poloneze — formă, mărime şi răspîndire, clasificarea structurii masei metalice de bază) şi macrostructura fontei cu grafit nodular.

În capitolul IV se vorbeşte despre alegerea compoziţiei chimice, influenţa elementelor de bază şi a elementelor antimodificatoare asupra proprietăţilor fontei, precum şi a vitezei de răcire. În continuare (capitolul V) se atacă problema proceselor fizico-chimice care au loc la producerea fontei cu grafit nodular: vaporizarea magneziului, degazeificarea şi desulfurarea fontei lichide în timpul tratării ei cu magneziu, variaţia tensiunii superficiale, teoriile cristalizării grafitului nodular, variaţia compoziţiei chimice, segregaţia elementelor în piesele turnate, micşorarea conţinutului de magneziu în timpul menţinerii fontei în stare lichidă.

Capitolul VI prezintă cele mai importante teorii ale cristalizării grafitului nodular în fontă.

Partea a II-a a cărţii se ocupă cu metodele de producere a fontei cu grafit nodular în condiţii de uzină.

În capitolul VII se arată compoziţia fontelor hematitice, indicate pentru elaborarea fontei în vederea tratării cu magneziu, se arată modificatorii pe bază de magneziu şi formele sub care sînt introduşi aceştia (brichete, prealiaje, electron etc.). În continuare se arată posibilităţile de topire ale fontei (în cubilouri cu căptuşeală acidă şi bazică, în cuptoare electrice cu arc şi cu inducţie) (capitolul VIII). Capitolul IX indică metodele industriale cele mai importante de introducere a magneziului în fonta lichidă (sub forma de prealiaje sărace în magneziu direct la fundul oalei, cu ajutorul clopotelor, sub forma de bare, sub presiune, prin suflare cu azot, prin folosirea camerelor laterale pentru magneziu). Autorii insistă în special asupra introducerii magneziului la fundul oalei sub forma de bare, metodă experimentată şi folosită în R.P. Polonă.

Capitolul X indică metodele de tratare a fontei cu magneziu în condiţii de laborator şi semiindustriale, (folosind ceriul, prealiajul de magneziu-cupru, calciul).

Controlul la producerea fontei cu grafit nodular (a probelor turnate, macro şi microstructura, fişa tehnologică) sînt expuse în capitolul XI.

Partea a III-a a cărţii se ocupă cu proprietăţile tehnologice ale fontei cu grafit nodular.

Capitolul XII tratează proprietăţile de turnare (fluiditatea, contracţia liniară liberă, formarea retasurilor) iar în capitolul XIII se expun principiile de reproducere a pieselor turnate (alegerea înclinărilor la modele, dimensiunilor reţelei de turnare, a maselotelor şi exemple de tehnologie folosită). Materialele de formare, metodele de remaniere a defectelor pieselor turnate, higiena şi tehnica securităţii la tratarea fontei cu magneziu, sînt explicate în capitolul XIV, XV şi XVI.

Partea a IV-a a lucrării tratează despre tratamentul termic şi de suprafaţă al pieselor turnate din fontă cu grafit nodular (capitolul XVII, XVIII şi XIX).

Partea a V-a a cărţii se ocupă cu proprietăţile fizico-mecanice şi folosirea fontei cu grafit nodular.

În capitolul XX se indică proprietăţile fizice cele mai importante ale acestei fonte, iar în capitolul XXI — proprietăţile mecanice la încercări statice, dinamice, la temperaturi înalte etc. Capitolul XXII cuprinde proprietăţile tehnologice (prelucrarea la rece, rezistenţa la uzură, la presiuni înalte, rezistenţa la coroziune, refractaritatea, sudarea, prelucrarea sub presiune), iar capitolul XXIII — caracteristicile fontei cu grafit nodular în exploatare şi domeniile de folosire ale acestei fonte, dîndu-se exemple şi fotografii de piese turnate.

Lucrarea nu tratează problema defectelor de turnare caracteristice pieselor turnate din această fontă (tratamentul termic pentru detensionare, problema apariţiei fragilităţii în timpul recoacerii etc.) şi nu indică date tehnico-economice şi de preţ de cost.

Lucrarea prezentată este bine proporţionată în ce priveşte materialul practic şi teoretic sintetizînd tot ce este nou în domeniul elaborării şi turnării fontei cu grafit nodular.

Cartea se impune prin aspectul său îngrijit pe hîrtie bună, diagramele şi microstructurile fiind bine redate.

Materialul este prezentat sistematic, într-un stil clar şi la un nivel înalt.

Autorii J. Piaskowski şi A. Iankowski, cunoscuţi în lumea turnătorilor, prin publicarea acestei lucrări şi-au dat o contribuţie importantă la studiul fontei cu grafit nodular.

L. Sofroni
C. Cosneanu

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE,
PRIN FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN ÎNTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII

15

ERATĂ

Pag.	rîndul sau formula	în loc de:	se va citi:
329	7 — 8 de jos	... suprafaţa de contact prelucrată între capac *4* şi pahar *10*.	... suprafaţa de contact prelucrată *10* între capac *4* şi pahar *1*.
331	legenda din figura 11	*10* — Tub de corund *11* — Electrolit topit *12* — Electrolit	*10* — Suprafaţă prelucrată *11* — Tub de corund *12* — Electrolit topit
378	7	$\Lambda = \Lambda_0 C^{-\lambda t}$,	$\Lambda = \Lambda_0 e^{-\lambda t}$,

C. 1857 — Studii şi cercetări de metalurgie, nr. 3, 1958

f 1319

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL III
1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

4

ANUL III

1958

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN TRAIAN TR. NEGRESCU – redactor responsabil; ȘT. MANTEA; GH. VANCI; O. BOLGIU; TR. DUMITRESCU; I. CORNEA; L. SOFRONI.

STUDII ȘI CERCETĂRI DE METALURGIE
apare de 4 ori pe an

CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE
str. Foișorului nr. 41

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE METALURGIE

Tomul III, nr. 4 1958

SUMAR

METALURGIE FIZICĂ Pag.

TR. DUMITRESCU, M. SOLACOLU-NICOLAID şi A. KATHREIN, Studiu cu privire la influenţa aluminiului asupra microstructurii fontelor cu grafit lamelar şi cu grafit nodular 417

L. SOFRONI şi C. COSNEANU, Contribuţii la studiul procesului de contracţie a fontelor modificate 439

I. CORNEA şi ŞT. ZĂMÎRCĂ, Influenţa deformării plastice asupra coroziunii fontelor cu grafit nodular laminate 451

N. DRĂGAN şi B. ROTENSTEIN, Susceptibilitatea oţelului de construcţie aliat cu mangan la fragilitatea reversibilă de revenire în funcţie de condiţiile tratamentului termic 463

METALURGIE EXTRACTIVĂ

AL. LUPU, L. GRIGORIU şi S. RADU, Studiul mecanismului şi cineticii oxidării sulfurii de zinc 477

METALURGIA PULBERILOR

A. DOMŞA, G. MÜLLER, T. BERECZKY, S. KOVÁCS şi H. COLAN, Cercetări asupra elaborării pieselor de contact sinterizate pentru circuite electrice 491

PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE

S. BERCU şi I. DRĂGAN, Contribuţii la determinarea unei metode pentru dimensionarea capselor de siguranţă la laminoare 505

MINEREURI SI MATERIALE AUXILIARE

L. DOBRESCU, Contribuţii la teoria concentrării substanţelor minerale utile prin zeţaj 517

NOTE 531

INFORMAŢII 539

RECENZII 547

Index alfabetic 555

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES DE MÉTALLURGIE

Tome III, nº 4 1958

SOMMAIRE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE Page

TR. DUMITRESCU, M. SOLACOLU-NICOLAID et A. KATHREIN, Etude de l'influence de l'aluminium sur la microstructure des fontes à graphite lamellaire et à graphite nodulaire 417

L. SOFRONI et C. COSNEANU, Contribution à l'étude du processus de contraction des fontes modifiées. 439

I. CORNEA et ŞT. ZĂMÎRCĂ, Influence de la déformation plastique sur la corrosion des fontes à graphite nodulaire laminées 451

N. DRĂGAN et B. ROTENSTEIN, Susceptibilité de l'acier de construction allié au manganèse, à la fragilité réversible de revenu, en fonction des conditions du traitement thermique 463

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

AL. LUPU, L. GRIGORIU et S. RADU, Etude du mécanisme et de la cinétique de l'oxydation du sulfure de zinc 477

MÉTALLURGIE DES POUDRES

A. DOMŞA, G. MÜLLER, T. BERECZKY, S. KOVÁCS et H. COLAN, Recherches sur l'élaboration, par frittage, des pièces de contact pour les circuits électriques 491

TRAVAIL DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES

S. BERCU et I. DRĂGAN, Contribution à l'élaboration d'une méthode pour la détermination des dimensions des boîtes de sûreté des laminoirs 505

MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES

L. DOBRESCU, Contribution à la théorie de la concentration des substances minérales utiles par setzage 517

NOTES 531

INFORMATIONS 539

COMPTES RENDUS 547

Index alphabétique 555

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том III, № 4 1958

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ Стр.

Т. ДУМИТРЕСКУ, М. СОЛАКОЛУ-НИКОЛАИД и А. КАТРЕЙН, Исследование влияния алюминия на микроструктуру чугунов с пластинчатым и шаровидным графитом 417

Л. СОФРОНИ и К. КОСНЯНУ, К вопросу о процессе усадки модифицированных чугунов 439

И. КОРНЯ и Ш. ЗЭМЫРКЭ, Влияние пластинчатой деформации на коррозию прокатных чугунов с шаровидным графитом 451

Н. ДРЭГАН и Б. РОТЕНШТЕЙН, Склонность конструкционной марганцовистой стали к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от условий термообработки 463

ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ЛУПУ, Л. ГРИГОРИУ и С. РАДУ, Исследование механизма и кинетики оксидирования сульфида цинка 477

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

А. ДОМША, Г. МЮЛЛЕР, Т. БЕРЕЦКИ, С. КОВАЧ и Н. КОЛАН, Исследование в области изготовления спекаемых контактных пластинок для электрических цепей 491

ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

С. БЕРКУ и И. ДРЭГАН, К вопросу об определении метода расчета предохранительных стаканов прокатных станов 505

РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Л. ДОБРЕСКУ, К теории концентрации полезных минеральных веществ путем отсадки 517

ЗАМЕТКИ 531

ИНФОРМАЦИИ 539

РЕЦЕНЗИИ 547

Алфавитный указатель 555

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

STUDIU CU PRIVIRE LA INFLUENȚA ALUMINIULUI ASUPRA MICROSTRUCTURII FONTELOR CU GRAFIT LAMELAR ȘI CU GRAFIT NODULAR

DE

TRAIAN DUMITRESCU, MARIA SOLACOLU-NICOLAID și ALFRED KATHREIN

Influența aluminiului asupra proprietăților fizice și mecanice ale fontelor este puțin cunoscută. Studiile efectuate pînă în prezent — și acestea destul de puține — se ocupă în deosebi de influența aluminiului asupra aliajelor binare Fe-C. Dacă în linii mari rezultatele obținute în ceea ce privește modificările structurale provocate în aceste aliaje de prezența aluminiului sînt concordante, rămîn însă unele aspecte ale aceleiași probleme asupra cărora datele din literatură nu sînt de acord. Astfel, dacă luăm în considerare acțiunea grafitizantă a aluminiului constatăm că unii cercetători susțin că se manifestă de la cele mai mici adaosuri [1], [3], [4], pe cînd alții nu o constată decît pentru mai mult de 1% Al [2]. Există de asemenea nepotriviri în ceea ce privește intensitatea acțiunii grafitizante a aluminiului. Astfel, în timp ce O. V. Keil și O. Jungwirth [1] găsesc că pentru 3% Al grafitizarea este completă, A. B. Everest [4] constată că grafitizarea maximă are loc pentru 4% Al și numai în proporție de 60%. Cu aceeași intensitate grafitizarea maximă după E. Söhnchen și E. Piwowarschi [3] corespunde unui conținut de 4—7% Al. Ulterior K. Löhberg și W. Schmidt stabilesc că grafitizarea maximă nu depășește valoarea de 10% pentru 4% Al [4]. Acțiunea grafitizantă se anulează pentru 8% Al după A. B. Everest [4] și pentru 11% Al, după O. V. Keil și O. Jungwirth [1], ca și după Söhnchen și E. Piwowarschi [3].

Cercetările efectuate asupra fontelor cu aluminiu au avut ca obiectiv principal stabilirea proprietăților mecanice. Dintre proprietățile fizice, rezistența la oxidare este singura asupra căreia s-a insistat în mod deosebit. Aceste studii au stabilit că fontele cu 7—9% Al au o rezistență excelentă la oxidare pînă la 1000 ° C, asociată însă cu proprietăți mecanice slabe [5], [6]. Influeța aluminiului asupra microstructurii fontelor a fost studiată într-o măsură cu mult mai mică. În această direcție merită a fi amintite cercetările lui M. Ployé [5].

Într-un studiu relativ recent [2] H. Uhlitzsch şi A. Keller reiau problema fontelor cu aluminiu şi contribuie astfel la actualizarea ei. Insistînd în deosebi asupra rezistenţei la oxidare şi asupra proprietăţilor mecanice aduc un aport substanţial la cunoaşterea mai în amănunt a acestor proprietăţi.

Însă , H. Uhlitzsch şi A. Keller [2] studiind influenţa grafitizantă a aluminiului ajung la concluzia că un conţinut de aluminiu mai mic de 1% are o acţiune negativă, ceea ce este în completă contrazicere cu datele anterioare. Aceiaşi autori cercetînd influenţa aluminiului asupra unei fonte cu 2,5% Si, stabilesc că fontele cu mai mult de 7,5% Al au o rezistenţă la oxidare foarte bună, însă o capacitate de prelucrare prin aşchiere foarte mică şi în concluziile lucrării recomandă, ca măsură eficace pentru îmbunătăţirea prelucrabilităţii, mărirea conţinutului în siliciu.

Ridicarea conţinutului în siliciu va influenţa însă nu numai capacitatea de prelucrare prin aşchiere, ci şi ansamblul proprietăţilor fizice şi mecanice ale fontelor cu aluminiu. Deşi în literatura de specialitate, printre fontele rezistente la oxidare, sînt trecute şi fonte cu conţinut ridicat în siliciu şi aluminiu, influenţa concomitentă a acestor două elemente este numai parţial cunoscută, fontele respective fiind în general produse comerciale, protejate în unele cazuri de brevete [7].

Influenţa aluminiului nu este complet definită nici în cazul fontelor cu grafit nodular. În general, se consideră că aluminiul împiedică separarea grafitului sub formă de nodule, însă numai de la un anumit conţinut şi numai în cazul pieselor a căror grosime de perete depăşeşte 10 mm. În ceea ce priveşte conţinutul maxim admisibil, datele indicate de literatura de specialitate diferă, după unii fiind 0,3% Al[8], iar după alţii 1,5% Al[9]. Este de remarcat că din acest punct de vedere acţiunea aluminiului este similară cu a cuprului şi se deosebeşte complet de acţiunea puternic dăunătoare a titanului, plumbului şi bismutului, care se manifestă pentru conţinuturi foarte mici, de ordinul sutimilor de procent ca în cazul titanului şi plumbului, sau de ordinul miimilor de procent ca în cazul bismutului.

Scopul prezentei lucrări. Ţinînd seama de faptul că în cunoştinţele actuale asupra influenţei aluminiului în fonte sînt multe lacune şi multe date neconcordante, şi apreciind că o lărgire a domeniului de cunoaştere a acestor fonte poate contribui la punerea în evidenţă a unor caracteristici noi şi corespunzător la o mărire a gradului de utilitate tehnică a acestor fonte, autorii au întreprins prezentul studiu urmărind, ca obiectiv principal, stabilirea influenţei aluminiului asupra microstructurii, în prezenţa unui conţinut de siliciu de 3—4%, atît în fontele cu grafit lamelar, cît şi în cele cu grafit nodular.

I. FONTE CU GRAFIT LAMELAR ALIATE CU ALUMINIU

Condiţiile de lucru. Topirea a fost făcută pe cantităţi de ordinul a 100 g fontă, într-un cuptor Tammann de 10 kW, în creuzet de magnezită. Ca materie primă am folosit o fontă indigenă cu următoarea compoziţie

medie: 3,80% C; 1,85% Si; 1,05% Mn; 0,05% S şi 0,15% P. După topire s-a adăugat criolită pentru a proteja suprafaţa topiturii şi pentru a efectua alierea cu aluminiu în condiţii optime. Alierea a fost făcută, la temperatura de 1320—1340°C, cu aluminiu cu o puritate de 99,2%, laminat în benzi de 0,5—1 mm, pentru a-l putea înfăşura în jurul unei sîrme de oţel, cu care era introdus în topitură. După aliere, temperatura a fost ridicată la 1400—1420° C şi apoi s-a adăugat ferosiliciu cu 75% Si, măcinat fin. Ferosiliciul în proporţie de 3,0%, a fost învelit în foiţă de aluminiu şi a fost introdus la fundul creuzetului cu ajutorul unei sîrme de oţel. După aliere, fonta a fost agitată cu un electrod de cărbune şi după zece minute de la adaosul de ferosiliciu a fost turnată într-un creuzet refractar şi lăsată să se răcească, împreună cu creuzetul, în nisip cald. Epruvetele obţinute au fost de formă conică, cu înălţimea de 35 mm şi diametrul bazei de 24 mm.

Întrucît experienţele au fost făcute pe cantităţi mici şi într-un agregat care poate provoca variaţii brusce de temperatură, o parte din experienţe au avut ca scop stabilirea condiţiilor generale de lucru şi anume modul optim de aliere cu aluminiu şi siliciu, condiţiile de menţinere a temperaturii în limite cît mai strînse, precum şi de obţinerea unui material cît mai omogen.

În regimul de lucru adoptat, randamentul alierii cu aluminiu a variat în limitele 55—65%, iar randamentul alierii cu siliciu, s-a menţinut în limitele 75—85%.

Compoziţiile chimice. Conţinutul în aluminiu a fost variat între 0 şi 15%, i r conţinutul în siliciu a fost menţinut între 3 şi 3,80%. Compoziţiile chimice ale fontelor obţinute sînt arătate în tabela 1. Conţinutul în mangan, sulf şi fosfor a variat în limite relativ strînse. Astfel, manganul este cuprins în limitele 0,73 şi 1,02%, sulful între 0,04 şi 0,05%, iar fosforul în limitele 0,148 şi 0,160%. Din examinarea tab lei 1 reiese însă, că mărirea conţinutului în aluminiu provoacă variaţia conţinutului în carbon şi în deosebi variaţia conţinutului în grafit. În figura 1 este arătată variaţia conţinutului în carbon. Se constată o scădere continuă pe măsură, ce conţinutul în aluminiu creşte, mai accentuată pînă la 4% Al şi foarte lentă pentru intervalul 4—15% Al. În figura 2 este ilustrată variaţia intensităţii de grafitizare, reprezentată prin conţinutul procentual de grafit faţă de conţinutul total de carbon. Pînă la 4% Al, grafitizarea se accentuează continuu, devenind completă în intervalul 3—4% Al. Pentru conţinuturi superioare grafitizarea scade, relativ repede pînă la 6% Al, şi apoi brusc pînă la 7,5% Al. De la 8,5% Al grafitizarea creşte rapid pînă la 10% Al, atingînd valoarea de 97%. În intervalul 12—15% Al grafitizarea este completă.

Microstructurile. Aluminiul pînă la un conţinut de 4% produce asupra microstructurii fontei modificări similare cu acelea produse de siliciu. Provoacă creşterea continuă a cantităţii de ferită, şi corespunzător micşorarea proporţiei de perlită, astfel că la 3% Al se obţine o structură complet feritică (fig. 3—6). Ferita în aceste fonte este o soluţie solidă Feα-Al-Si, iar perlita este un amestec mecanic între această soluţie solidă şi cementită, care la rîndul ei dizolvă aluminiu [10]. Totuşi, pînă

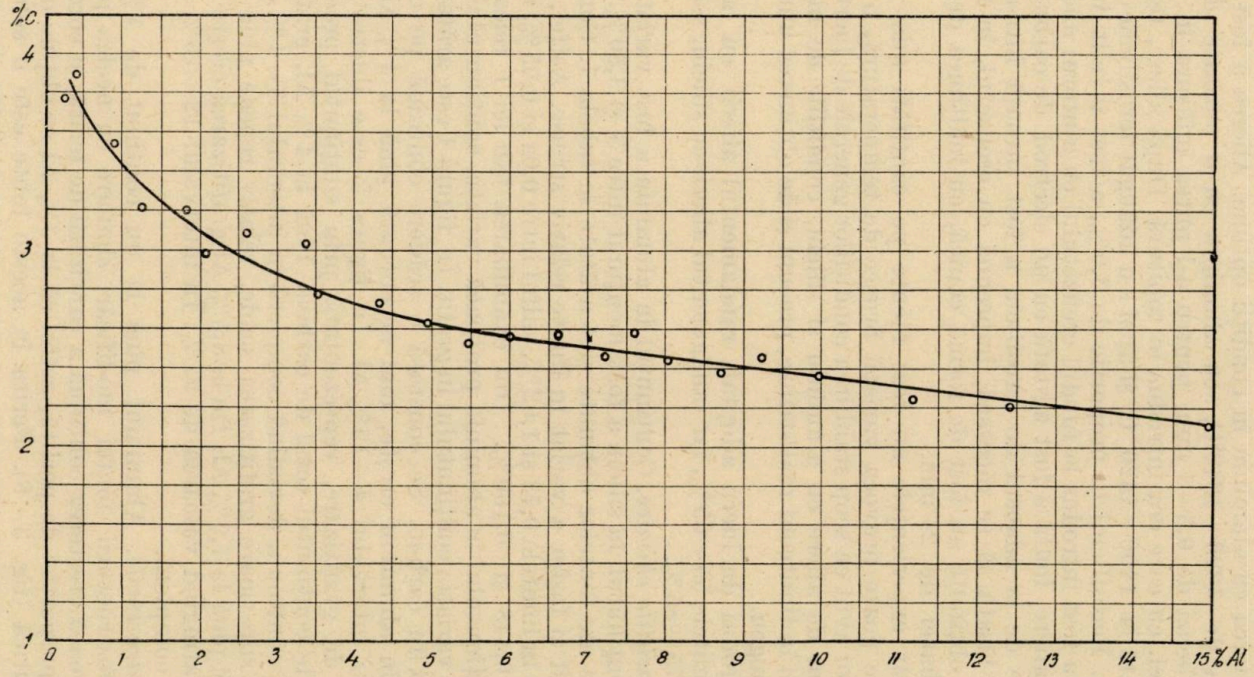


Fig. 1. — Variaţia conţinutului în carbon în funcţie de conţinutul în aluminiu în fontele cu grafit lamelar.

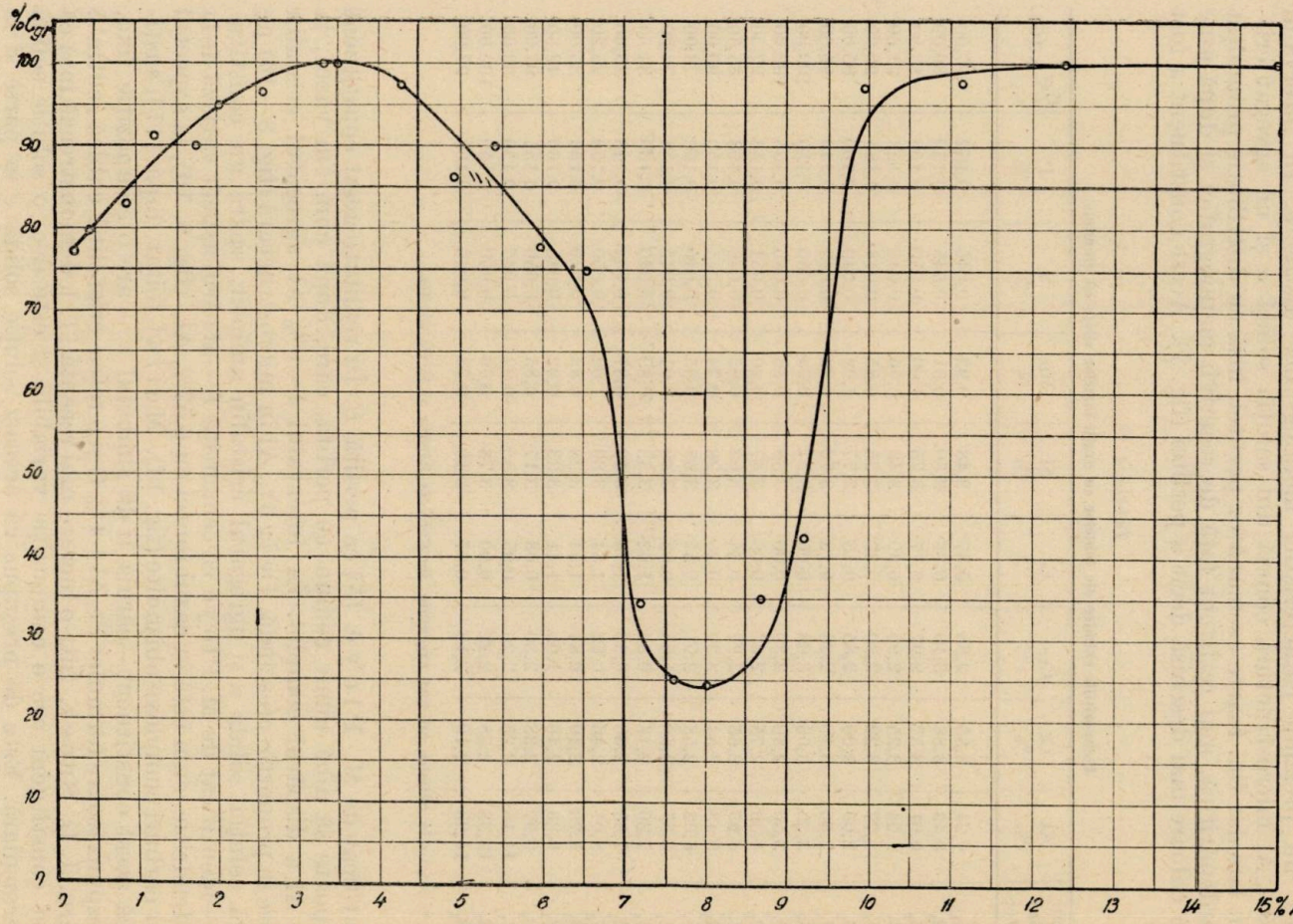


Fig. 2. — Influenţa aluminiului asupra grafitizării în fontele cu grafit lamelar.

la 4% Al, ferita şi perlita, faţă de constituenţii similari din fontele obişnuite, nu prezintă caracteristici metalografice distincte. În intervalul 4—6% Al microstructura constă din soluţia solidă α şi un agregat cristalin lamelar fin, foarte asemănător perlitei, însă cu distribuţie pronunţat interdendritică, mai rezistent faţă de reactivii metalografici şi după atac cu o culoare mai deschisă decît a perlitei (fig. 7). Acest constituent a fost

Tabela 1 *)

Compoziţiile chimice ale fontelor cu grafit lamelar aliate cu aluminiu

Simbolul fontei	Al %	C_t %	C_{gr} %	C_c %	Si %	Mn %	S %	P %	$\frac{C_{gr}}{C_t} \times 100$
1_1	0,24	3,80	2,93	0,87	3,48	0,98	0,046	0,152	77,00
2_1	0,43	3,88	3,10	0,78	3,50	0,91	0,045	0,150	80,00
3_1	0,91	3,57	2,97	0,77	3,75	1,00	0,050	0,155	83,50
4_1	1,24	3,25	2,95	0,30	3,40	0,96	0,046	0,153	91,00
5_1	1,77	3,22	2,90	0,32	3,35	0,85	0,048	0,155	90,00
6_1	2,05	3,00	2,85	0,15	3,77	1,02	0,040	0,160	95,00
7_1	2,60	3,10	2,98	0,12	3,70	0,89	0,047	0,149	96,50
8_1	3,35	3,06	3,06	0,00	3,77	0,98	0,050	0,150	100,00
9_1	3,50	2,80	2,80	0,00	3,38	0,89	0,045	0,155	100,00
10_1	4,30	2,75	2,67	0,08	3,47	0,90	0,051	0,153	97,50
11_1	4,95	2,65	2,27	0,38	3,63	0,95	0,048	0,158	85,50
12_1	5,43	2,54	2,29	0,25	3,28	0,74	0,045	0,150	90,00
13_1	6,02	2,58	2,01	0,57	3,53	0,95	0,040	0,160	78,00
14_1	6,57	2,60	1,95	0,65	3,49	0,91	0,045	0,158	75,00
15_1	7,20	2,48	0,86	1,62	3,33	0,89	0,040	0,160	34,60
16_1	7,58	2,60	0,65	1,95	3,40	0,87	0,042	0,148	25,00
17_1	8,01	2,46	0,62	1,84	3,80	1,02	0,050	0,150	25,20
18_1	8,70	2,40	0,84	1,54	3,28	0,88	0,049	0,156	35,00
19_1	9,20	2,46	1,05	1,41	3,33	0,92	0,045	0,160	42,50
20_1	9,97	2,38	2,30	0,08	3,17	0,85	0,050	0,155	97,00
21_1	11,15	2,25	2,20	0,05	3,55	0,92	0,047	0,159	98,00
22_1	12,38	2,28	2,22	0,00	3,78	0,76	0,050	0,150	100,00
23_1	14,98	2,19	2,12	0,07	3,10	0,73	0,040	0,160	97,00

*) Analizele chimice au fost executate de Cornelia Alistar şi Silvia Cristea

identificat de M. Ployé [5] ca perlită *B*. În realitate acest constituent nu poate să aibă nimic comun cu perlita, care, după cum am văzut, la 3% Al a dispărut complet. În intervalul 4—6% Al agregatul cristalin apare în proporţie crescîndă. De la 6% Al în microstructură (fig. 8—16) pe lîngă soluţia solidă α şi agregatul cristalin amintit, apare un constituent—identificat de M. Ployé ca cementită *B*—al cărui aspect variază de la cel dendritic, cum este în cazul fontei cu 6,57% Al, (fig. 9, 10), la aspectul unor carburi complexe obişnuite (fig. 14). Morral (citat după [11]) susţine că acest constituent—căruia îi dă simbolul ε — are o compoziţie fixă, corespunzătoare formulei $Fe_3Al+4\%$ C şi o reţea cristalină cubică centrată intern. J. L. Snoek, într-o lucrare mai recentă [11], demonstrează însă că acest constituent are o compoziţie variabilă şi este deci o soluţie solidă intermediară. Este de presupus că aceeaşi soluţie solidă ε ia parte şi la formarea agregatului cristalin care apare încă de la 4% Al. În ultimă

Fig. 3. — ×100, atac nital 2%.
Filamente de grafit, perlită și soluție solidă α.
Microstructura fontei 3_1
0,91% Al; 3,57% C_t; 2,97 C_{gr}; 3,75% Si.

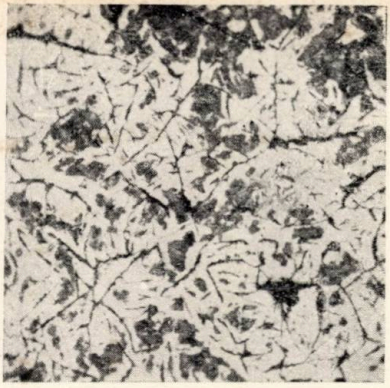


Fig. 4. — ×100; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α și perlită.
Microstructura fontei 6_1
2,05% Al; 3,00% C_t; 2,85% C_{gr}; 3,77% Si.

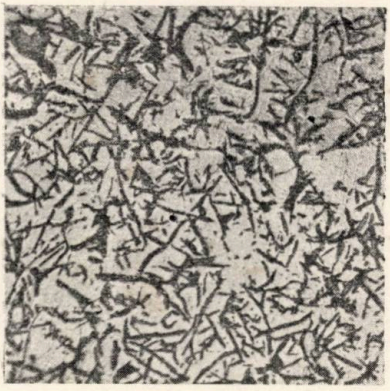


Fig. 5. — ×100; atac nital 2%.
Filamente de grafit și soluție solidă α.
Microstructura fontei 8_1
3,35% Al; 3,06% C_t; 3,06% C_{gr}; 3,77% Si.

Fig. 6. — ×500; atac nital 2%.
Filamente de grafit și soluție solidă α.
Microstructura fontei 8_1
3,35% Al; 3,06% C_t; 3,06% C_{gr}; 3,77% Si.

Fig. 7. — × 100; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α și agregatul α + ε.
Microstructura fontei 11_1
4,95% Al; 2,65% C_t; 2,27% C_{gr}; 3,63% Si.

Fig. 8. — ×100; atac nital 2%.
Filamente de grafit soluție solidă α
agregatul α + ε și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 13_1
6,02% Al; 2,58% C_t; 2,01% C_{gr}; 3,53% Si.

Fig. 9. — ×100; atac nital 2%.
Filamente de grafit, agregatul α + ε, soluție solidă α și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 14_1
6,57% Al; 2,60% C_t; 1,95% C_{gr}; 3,49% Si.

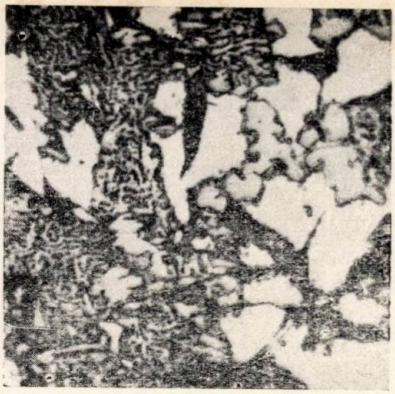


Fig. 10. — ×500; atac nital 2%.
Filamente de grafit, agregatul α + ε, soluție solidă α și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 14_1
6,57% Al; 2,60% C_t; 1,95% C_{gr}; 3,49% Si.

Fig. 11. — ×100; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α, soluție solidă ε și agregatul α + ε.
Microstructura fontei 15_1
7,20% Al; 2,48% C_t; 0,86% C_{gr}; 3,33% Si.

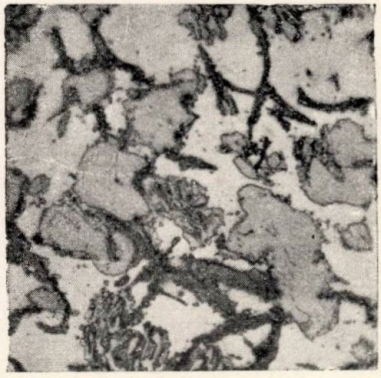


Fig. 12. — ×500; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α, soluție solidă ε și agregatul α + ε.
Microstructura fontei 15_1
7,20% Al; 2,48% C_t; 0,86% C_{gr}; 3,33% Si.

Fig. 13. — ×100; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α, soluție solidă ε și agregatul α + ε.
Microstructura fontei 17_1
8,01% Al; 2,46% C_t; 0,62% C_{gr}; 3,80% Si.

Fig. 14. — ×500; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α, soluție solidă ε și agregatul ε + α.
Microstructura fontei 17_1
8,01% Al; 2,46% C_t; 0,62% C_{gr}; 3,80% Si.

Fig. 15. — ×100 ; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 19_1
9,20% Al; 2,46% C_t; 1,05% C_{gr}; 3,33% Si.

Fig. 16. — ×500 ; atac nital 2%.
Filamente de grafit, soluție solidă α și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 19_1
9,20% Al; 2,46% C_t; 1,05% C_{gr}; 3,33% Si.

Fig. 17. — ×100 ; atac nital 12%, 15 min.
Filamente de grafit și soluție solidă α.
Microstructura fontei 22_1
12,38% Al; 2,22% C_t; 2,22% C_{gr}; 3,78% Si.

Fig. 18. — ×500 ; atac nital 12% 15 min.
Filamente de grafit și soluție solidă α.
Microstructura fontei 22_1
12,38% Al; 2,22% C_t; 2,22% C_{gr}; 3,78% Si.

analiză agregatul cristalin ar fi format din soluţia solidă α şi soluţia solidă ε. Pînă la 8,5% Al constituentul ε apare în proporţie crescîndă, în timp ce agregatul α + ε în proporţie din ce în ce mai mică. Peste 8,5% Al, agregatul cristalin α + ε dispare, iar proporţia constituentului ε se micşorează continuu, astfel că la 10% Al apar numai urme. Pentru un conţinut mai mare de 10% microsctructura constă numai din soluţia solidă α şi grafit (fig. 17 şi 18). Soluţia solidă α indiferent de conţinutul în aluminiu păstrează acelaşi aspect metalografic, asemănător feritei. Rezistenţa la atacul cu reactivi metalografici se măreşte însă continuu cu creşterea conţinutului de aluminiu.

Deci, în prezenţa unui conţinut ridicat de siliciu, 3—4%, nu se constată o acţiune antigrafitizantă pentru conţinuturi mai mici de 1% Al, aşa cum au găsit H. Uhlitzsch şi A. Keller în cazul fontelor cu 2,5% Si [2]. Este de remarcat de asemenea că minimul curbei de grafitizare corespunde unei intensităţi de ordinul 25—30% şi se extinde numai în intervalul 7,5—8,5% Al. Cercetări anterioare au stabilit însă că intensitatea de grafitizare se anulează în intervalul 8—16% Al. Se poate conchide deci că siliciul în proporţie de 3—4% are ca efect restrîngerea intervalului în care grafitizarea este minimă şi menţinerea acţiunii grafitizante la o valoare definită. Este de presupus că pentru un conţinut mai mare de siliciu, de ordinul 5—7%, minimul curbei de grafitizare se atenuează mult sau chiar dispare.

Duritatea. A fost măsurată duritatea Brinell, cu bila de 5 mm la o sarcină de 750 kg. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2 şi în figura 19. Duritatea, pînă la 4% Al, creşte lent, de la 140 H_B pînă la 180 H_B şi apoi

Tabela 2

Duritatea fontelor cu grafit lamelar aliate cu aluminiu

Simbolul fontei	Al %	$\frac{C_{gr}}{C_t} \times 100$	Duritatea H_B	Simbolul fontei	Al %	$\frac{C_{gr}}{C_t} \times 100$	Duritatea H_B
1_1	0,24	77,00	140	13_1	6,02	78,00	250
2_1	0,43	80,00	145				
3_1	0,91	83,50	138	14_1	6,57	75,00	242
4_1	1,24	91,00	144	15_1	7,20	34,60	275
5_1	1,77	90,00	163	16_1	7,58	25,00	360
6_1	2,05	95,00	145	17_1	8,01	25,20	378
7_1	2,60	96,50	152	18_1	8,70	35,00	364
8_1	3,35	100,00	166	19_1	9,20	42,50	350
9_1	3,50	100,00	175	20_1	9,97	97,00	244
10_1	4,30	97,50	184	21_1	11,15	98,00	240
11_1	4,95	85,50	204	22_1	12,38	100,00	235
12_1	5,43	90,00	241	23_1	14,98	97,00	210

pînă la 8,5% Al, creşte rapid pînă la 380 H_B. Pentru un conţiut mai mare de 8,5% Al duritatea scade continuu, brusc pînă la 240 H_B, în intervalul 8,5—10% Al, şi lent pînă la 210 H_B, în intervalul 10—15% Al. Variaţia durităţii este în perfectă concordanţă cu datele obţinute asupra microstructurii. Creşterea durităţii pînă la conţinutul de 4% Al, în paralel cu creşterea cantităţii de grafit şi de soluţie solidă α este consecinţa durificări

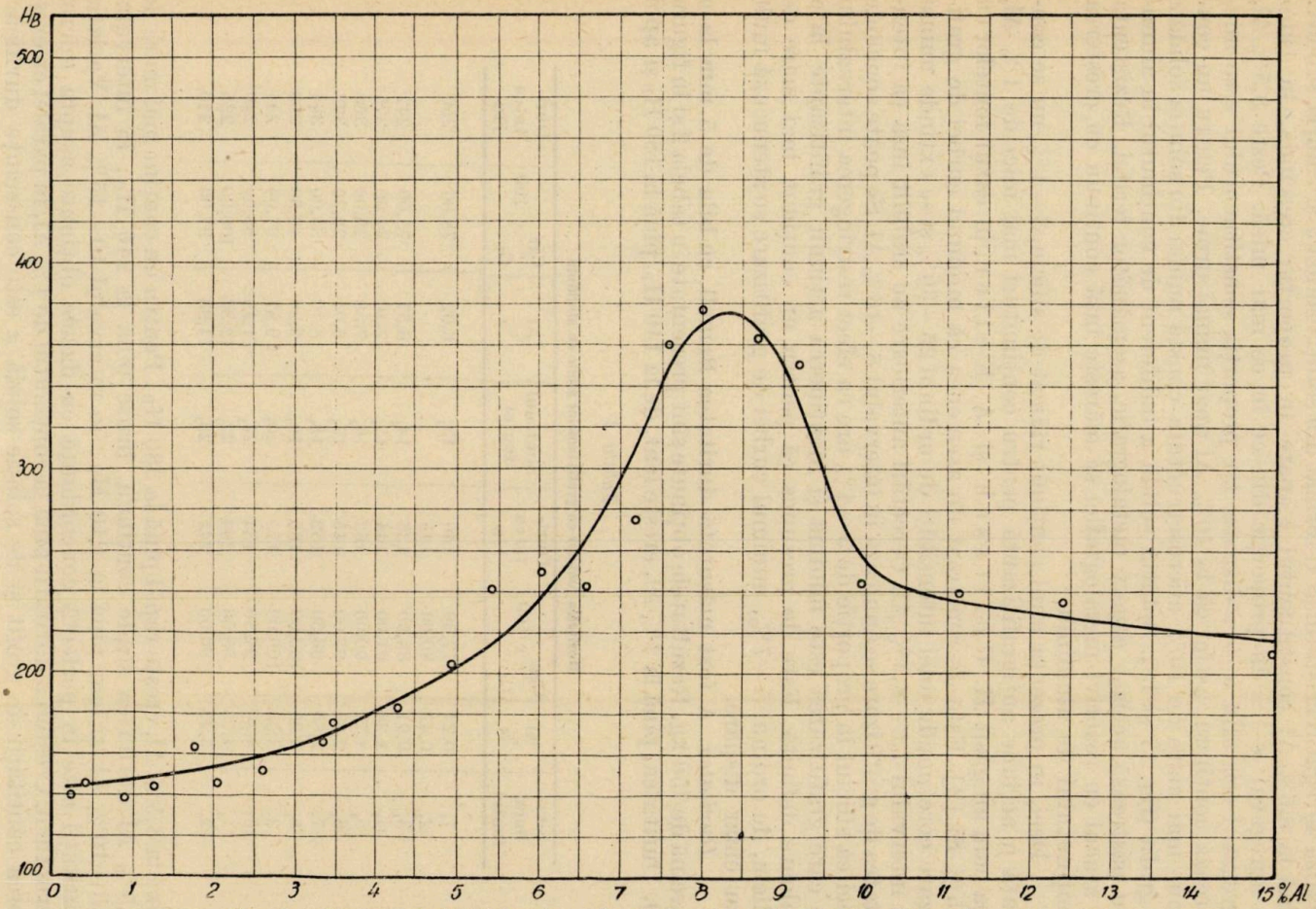


Fig. 19.— Variaţia durităţii fontelor cu grafit lamelar în funcţie de conţinutul în aluminiu.

soluţiei solide α, ca urmare a îmbogăţirii ei în aluminiu. De la 4% Al creşterea rapidă a durităţii este consecinţa apariţiei în microstructura agregatului α + ε şi a constituentului ε. Peste 8,5% Al dispariţia agregatului α + ε şi micşorarea cantitativă a constituentului ε explică pe deplin scăderea bruscă a durităţii. Duritatea fontelor cu 10—15% Al scade foarte lent, ca urmare a majorării în foarte mică măsură a cantităţii de grafit, însă rămîne superioară durităţii fontelor cu aceeaşi structură dar cu un conţinut de aluminiu de 3—4%.

Concluzii. Studiul experimental al alierii cu aluminiu a fontelor cu 3—4% Si, a permis stabilirea următoarelor concluzii:

— Aluminiul are acţiune grafitizantă pentru un conţinut mai mic de 4% şi mai mare de 8,5%.

— Grafitizarea este completă pentru intervalul 3—4% Al şi pentru un conţinut mai mare de 10% Al.

— Pentru un conţinut în aluminiu mai mic de 4% microstructura de bază constă din ferită (o soluţie solidă Fe α-Al-Si) şi perlită, proporţia de ferită crescînd continuu cu conţinutul de aluminiu, astfel că la 3% Al feritizarea este completă.

— În intervalul 4—6% Al microstructura de bază constă din soluţia solidă α şi un agregat cristalin, alcătuit din soluţie solidă α şi soluţie solidă ε. În acest interval agregatul cristalin α + ε apare în proporţie crescîndă, pe măsură ce conţinutul în aluminiu creşte.

— Peste 6% Al soluţia solidă ε apare în exces, sub formă de cristale cu aspect diferit, de la cel dendritic pînă la acela al unor carburi complexe obişnuite. Pînă la 8,5% Al proporţia constituentului ε creşte, iar a agregatului α + ε descreşte.

— Pentru un conţinut mai mare de 8,5%Al, agregatul cristalin α + ε dispare, iar proporţia în care apare constituentul ε se micşorează continuu.

— Peste 10% Al microstructura de bază constă exclusiv din cristale de soluţie solidă α.

— Duritatea creşte continuu pînă la 8,5% Al, însă lent pînă la 4% Al şi rapid pentru un conţinut mai mare. De la 8,5% Al duritatea scade brusc pînă la 10% Al, şi apoi foarte lent pînă la 15%Al.

— Prezenţa siliciului în proporţie de 3—4%, în fontele cu aluminiu, are ca efect mărirea acţiunii grafitizante a aluminiului pentru un conţinut mai mic de 4% şi restrîngerea intensă a domeniului de stabilitate a constituentului ε, favorizînd reapariţia acţiunii grafitizante pentru un conţinut mai mare de 8,5% Al.

II. FONTE CU GRAFIT NODULAR ALIATE CU ALUMINIU

Condiţiile de lucru. Topirea şi alierea au fost efectuate în condiţiile descrise în prima parte a lucrării. După omogenizare, la temperatura de 1400—1420°C, fonta a fost inoculată cu magneziu metalic, în proporţie de 2%. Pentru a modera reacţia magneziului, acesta a fost introdus în capsule de aluminiu. Turnarea a fost făcută imediat după introducerea magne-

ziului la un interval maxim de 30 secunde. Epruvetele obținute au fost de formă conică, cu înălțimea de 35 mm și diametrul bazei de 24 mm.

Compozițiile chimice. Conținutul de aluminiu a fost variat între 0—11%, iar conținutul în siliciu a fost menținut între 3,00—3,70%. Compozițiile chimice ale fontelor sînt cuprinse în tabela 3. Conținutu

Tabela 3 *)

Compozițiile chimice ale fontelor cu grafit nodular aliate cu aluminiu

Simbolul fontei	Al %	Ct %	Cgr %	Cc %	Si %	Mn %	S %	P %	$\frac{Cgr}{Ct} \times 100$
1_2	0,46	3,42	2,92	0,50	3,60	0,92	0,022	0,158	85,50
2_2	0,60	3,38	2,87	0,51	3,40	0,89	0,018	0,155	85,00
3_2	0,95	3,18	2,81	0,37	3,30	0,83	0,028	0,156	88,50
4_2	1,58	3,28	2,98	0,30	3,50	0,95	0,020	0,158	91,00
5_2	2,00	2,95	2,68	0,27	3,66	0,79	0,030	0,160	91,00
6_2	2,40	3,11	2,90	0,21	3,25	1,07	0,029	0,160	93,50
7_2	3,17	3,15	2,90	0,25	3,35	0,76	0,021	0,150	92,00
8_2	3,65	2,95	2,77	0,18	3,32	0,88	0,018	0,155	94,00
9_2	4,12	3,10	2,64	0,46	3,50	0,95	0,025	0,160	85,00
10_2	4,50	3,00	2,65	0,35	3,45	0,84	0,026	0,158	88,50
11_2	4,80	2,74	2,05	0,69	3,10	0,85	0,025	0,155	75,00
12_2	5,40	2,88	2,24	0,64	3,70	0,88	0,019	0,158	77,80
13_2	6,17	3,01	2,07	0,94	3,12	0,99	0,017	0,150	68,80
14_2	6,65	2,70	1,73	0,97	3,68	0,82	0,023	0,153	64,00
15_2	7,20	2,94	1,86	1,08	3,37	1,01	0,025	0,157	63,40
16_2	7,50	2,76	0,96	1,80	3,48	0,95	0,018	0,161	35,00
17_2	8,00	2,84	0,34	2,50	3,55	0,92	0,015	0,152	12,00
18_2	8,68	2,65	0,28	2,37	3,05	0,95	0,021	0,160	10,50
19_2	9,06	2,80	0,22	2,58	3,10	0,97	0,023	0,155	7,88
20_2	9,40	2,50	0,30	2,20	3,21	1,04	0,020	0,158	12,00
21_2	9,50	2,77	0,28	2,49	3,30	0,94	0,017	0,160	10,00
22_2	10,10	2,80	0,21	2,59	3,15	0,86	0,023	0,156	7,50
23_2	10,90	2,51	0,21	2,30	3,20	0,75	0,018	0,152	8,36

*) Analizele chimice au fost efectuate de Cornelia Alistar și Silvia Cristea

în mangan, sulf și fosfor a variat în limite relativ strînse. Astfel, manganul este cuprins în limitele 0,75—1,04%, sulful între 0,015—0,030, iar fosforul în limitele 0,150—0,161%. Ca și în cazul fontelor netratate cu magneziu, creșterea conținutului în aluminiu are ca efect micșorarea continuă a conținutului în carbon (fig. 20) și variația conținutului în grafit (fig. 21). Scăderea conținutului în carbon este mai accentuată pînă la aproximativ 3% Al și lentă în continuare. Intensitatea de grafitizare, reprezentată în figura 21, crește pînă la 3%Al, scade rapid pînă la 7%Al și apoi brusc pînă la 8%Al. În intervalul 8—11% Al, intensitatea de grafitizare scade extrem de lent, de la 12 la 8%. În comparație cu fontele netratate cu magneziu, se constată că maximul curbei intensității de grafitizare nu corespunde unei grafitizări complete și că minimul aceleiași curbe este mai pronunțat și mai extins. Deci, prezența magneziului în fontele cu aluminiu are o acțiune de frînarea grafitizării, mai puțin accentuată pentru conținuturi mici de aluminiu și puternică pentru un conținut mai mare de 7% Al.

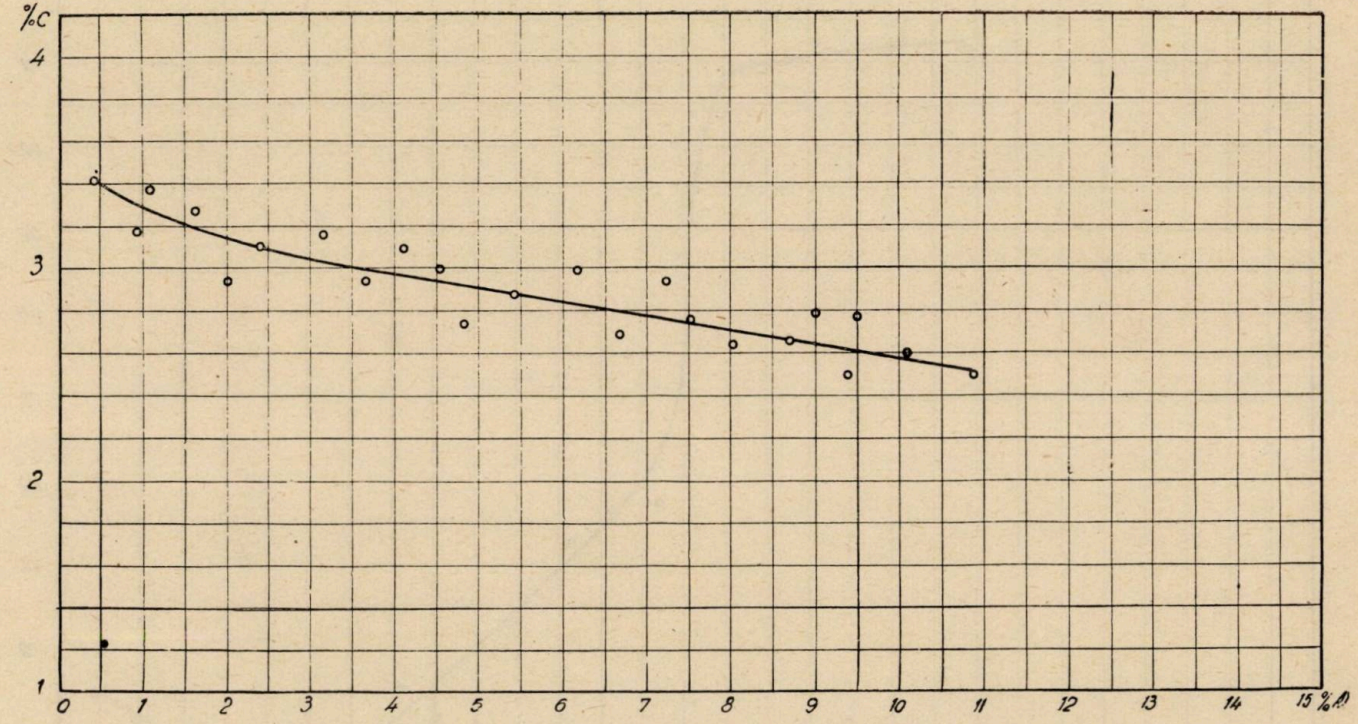


Fig. 20. — Variația conținutului în carbon în funcție de conținutul în aluminiu în fontele cu grafit nodular.

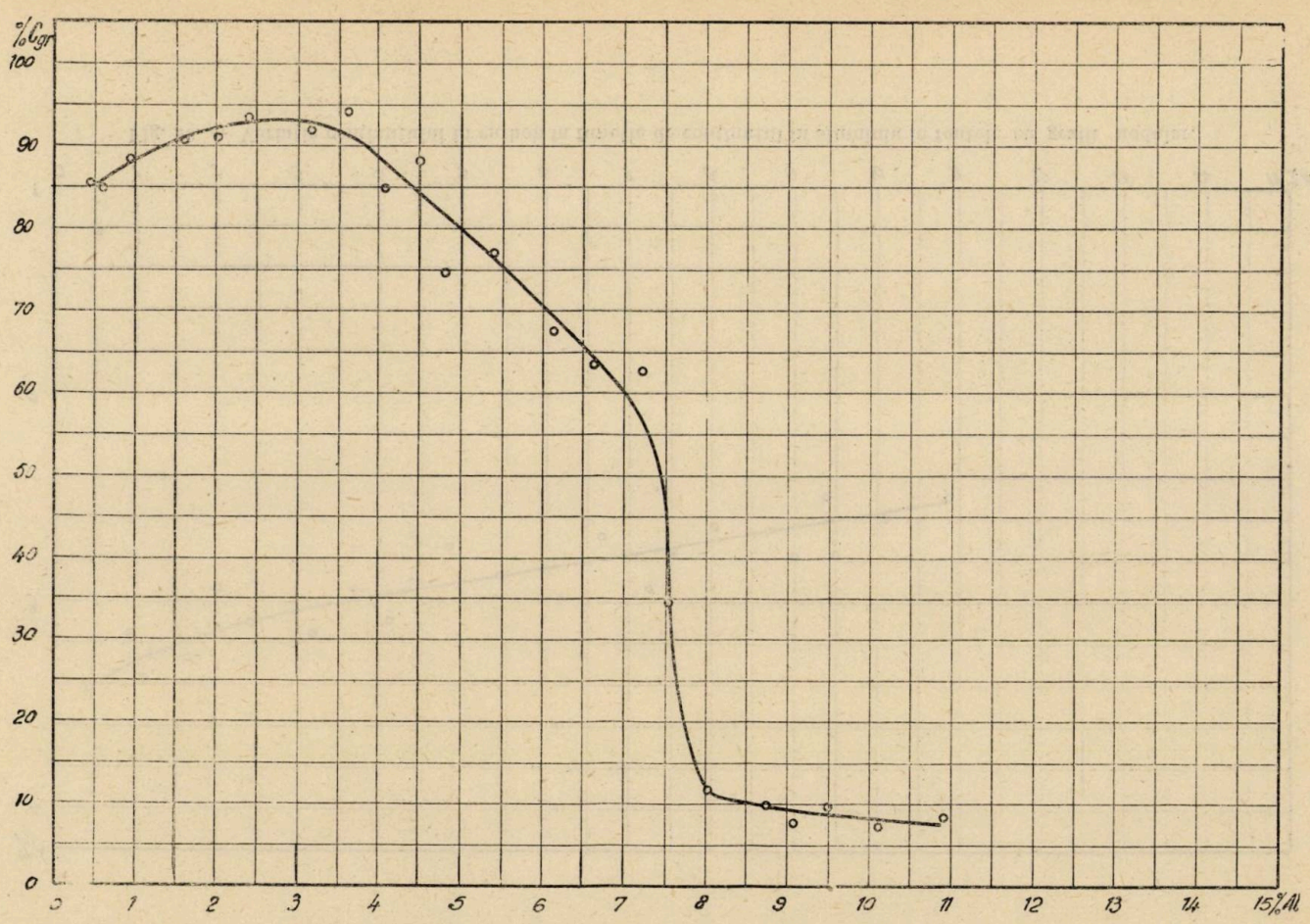


Fig. 21. — Influenţa aluminiului asupra grafitizării în fontele cu grafit nodular.

Fig. 22. — × 100; atac nital 2%.
Nodule de grafit soluție solidă α și perlită.
Microstructura fontei 1_2
0,46% Al; 3,42% C_t; 2,92% C_{gr}; 3,60% Si.

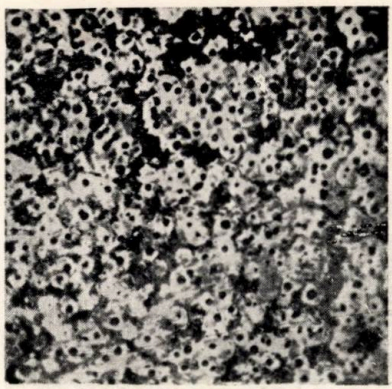


Fig. 23. — × 100; atac nital 2%.
Nodule de grafit, soluție solidă α și perlită.
Microstructura fontei 5_2
2,00% Al; 2,95% C_t; 2,68% C_{gr}; 3,66% Si.

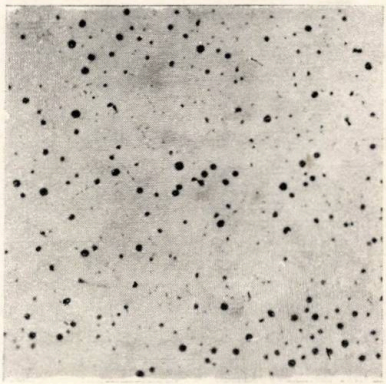


Fig. 24. — × 100; fără atac.
Nodule de grafit
Microstructura fontei 11_2
4,80% Al; 2,74% C_t; 2,05% C_{gr}; 3,10% Si.

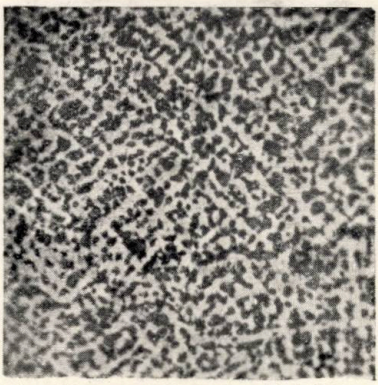


Fig. 25. — × 100; atac nital 2%.
Nodule de grafit, soluție solidă α
și agregatul α+ε.
Microstructura fontei 11_2
4,80% Al; 2,74% C_t; 2,05% C_{gr}; 3,10% Si.

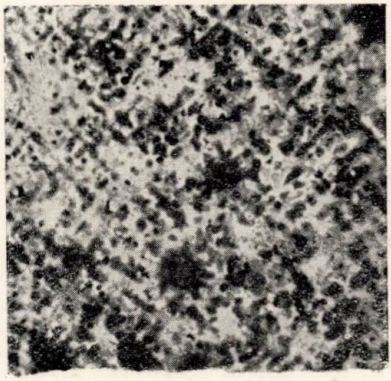


Fig. 26. — × 100; atac nital 2%.
Nodule de grafit, soluție solidă α, agregatul α + ε
și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 12_2
5,40% Al; 2,88% C_t; 2,24% C_{gr}; 3,70% Si.

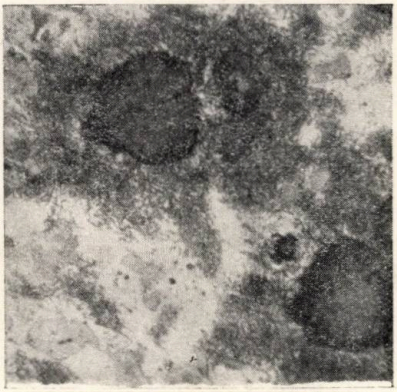


Fig. 27. — × 500; atac nital 2%.
Nodule de grafit, soluție solidă α, agregatul α + ε
și soluție solidă ε.
Microstuctura fontei 12_2
5,40% Al; 2,88% C_t; 2,24% C_{gr}; 3,70% Si.

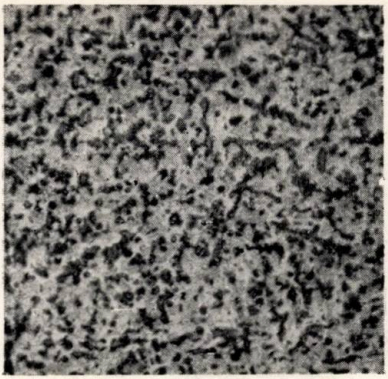


Fig. 28. — × 100; fără atac.
Nodule de grafit.
Microstructura fontei 13_2
6,17% Al; 3,01% C_t; 2,07% C_{gr}; 3,12% Si.

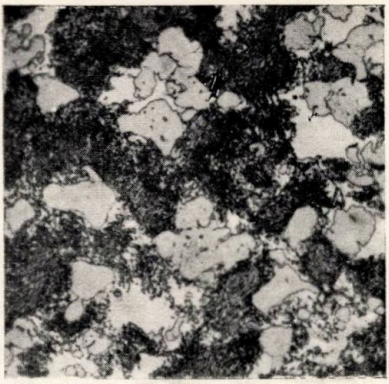


Fig. 29. — × 100; atac nital 2%.
Nodule de grafit, soluție solidă α, agregatul α+ε și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 13_2
6,17% Al; 3,01% C_t; 2,07% C_{gr}; 3,12% Si.

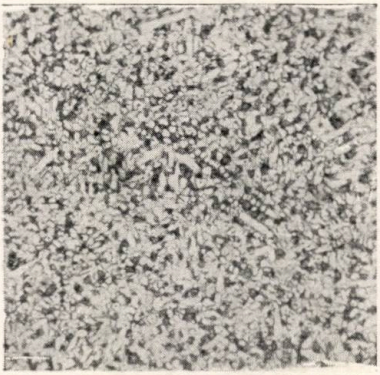


Fig. 30. — × 100; atac nital 2%.
Rare nodule de grafit, soluție solidă α, agregatul α +ε și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 18_2
8,68% Al; 2,65% C_t; 0,28% C_{gr}; 3,05% Si.

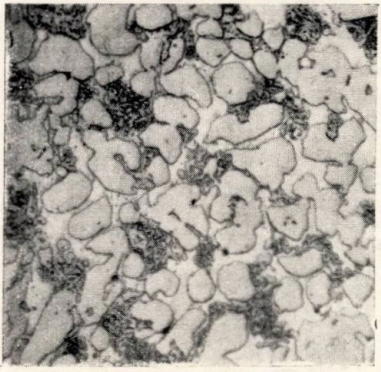


Fig. 31. — × 500; atac nital 2%.
Rare nodule de grafit, soluție solidă α, agregatul α + ε și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 18_2
8,68% Al; 2,65% C_t; 0,28% C_{gr}; 3,05% Si.

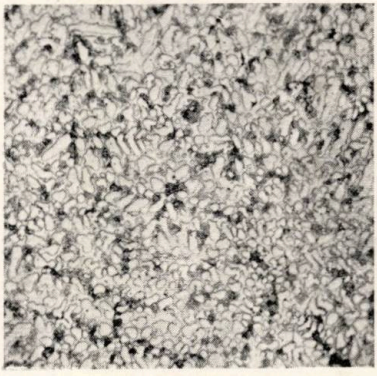


Fig. 32. — × 500; atac nital 2%.
Rare nodule de grafit, soluție solidă α, agregatu α+ε și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 20_2
9,40% Al; 2,50% C_t; 0,30% C_{gr}; 3,21% Si.

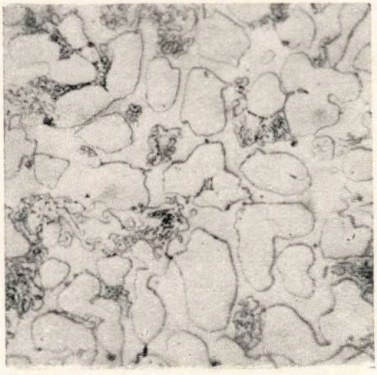


Fig. 33. — × 500; atac nital 2%.
Rare nodule de grafit, soluție solidă α, agregatul α + ε și soluție solidă ε.
Microstructura fontei 23_2
10,90% Al; 2,51% C_t; 0,21% C_{gr}; 3,20% Si.

Acţiunea antigrafitizantă a aluminiului, pentru un conţinut mai mic de 1% nu apare nici în cazul acestor fonte [2].

Microstructurile. Studiul microscopic a fost efectuat pe o secţiune longitudinală, care conţinea vîrful epruvetei şi centrul secţiunii de bază. Pînă la 11% Al toate epruvetele au conţinut în microstructură, în regiunea de vîrf, grafit nodular (fig. 22—32). Distanţa de la vîrful epruvetelor pe care a apărut grafitul nodular s-a micşorat cu creşterea conţinutului în aluminiu. Aceasta a fost de 14 mm pentru epruveta cu 0,46%Al şi numai de 3 mm pentru epruveta cu 10,90%Al. Distanţa de la vîrf măsurată pe generatoare a fost în general mai mare cu 3—5 mm pentru fiecare epruvetă. În restul secţiunii epruvetelor grafitul s-a prezentat sub formă de lamele sau amestec de lamele şi nodule. Pentru un conţinut mai mare de 11% Al grafitul nodular a fost înlocuit complet prin cel lamelar.

Microstructura de bază, pentru un conţinut în aluminiu mai mic de 3% constă din ferită şi perlită, cu aceleaşi caracteristici chimice şi structurale ca în cazul fontelor cu grafit lamelar. Distribuţia acestor constituenţi nu se deosebeşte cu nimic faţă de aceea întîlnită în mod obişnuit în fontele cu grafit nodular nealiate (fig. 22 ş 23). Creşterea conţinutului în aluminiu pînă la 3%, are ca efect mărirea cantităţii de ferită, însă este de observat că o feritizare completă nu se realizează.

Peste 3% Al, microstructura constă din aceleaşi faze şi constituenţi ca în cazul fontelor netratate cu magneziu, cu aspecte microstructurale similare şi cu aceeaşi comportare faţă de reactivii metalografici. Astfel pentru un conţinut în aluminiu mai mare de 3% în microstructură, pe lîngă soluţia solidă α, apare soluţia solidă ε. Aceasta, pînă la 5% Al, formează împreună cu soluţia solidă α agregatul $\alpha + \varepsilon$ (fig. 24 şi 25). Peste aproximativ 5% Al, soluţia solidă ε apare în exces sub formă de cristale, fie cu aspect dendritic, fie cu aspect similar cu al carburilor complexe, cu atît mai mari cu cît conţinutul în aluminiu creşte (fig. 26—33). În intervalul 3—11%Al, proporţia în care apare agregatul $\alpha + \varepsilon$ trece printr-un maxim pentru conţinutul de aproximativ 7% Al. În acelaşi interval constituentul ε cantitativ creşte cu conţinutul în aluminiu.

Duritatea a fost determinată în condiţiile descrise în prima parte a lucrării şi au fost obţinute valorile cuprinse în tabela 4 şi ilustrate în figura 34. Duritatea creşte continuu cu conţinutul de aluminiu între 280—510 H_B, lent pentru fontele cu structură ferito-perlitică, ceea ce corespunde intervalului 0—3% aluminiu, şi rapid pentru fontele a căror microstructură conţin faza ε, în intervalul 3—11% Al. Din acest punct de vedere variaţia durităţii în fontele cu grafit nodular are loc în mod identic ca în cazul fontelor cu grafit lamelar.

Pentru acelaşi conţinut în aluminiu şi pentru structuri identice, valorile durităţii fontelor cu grafit nodular, sînt cu mult mai mari decît acelea ale fontelor cu grafit lamelar, diferenţa micşorîndu-se însă pe măsură ce conţinutul în aluminiu creşte.

Efectul formei grafitului şi corespunzător al prezenţei magneziului asupra durităţii este un fenomen constatat şi în cazul fontelor nealiate.

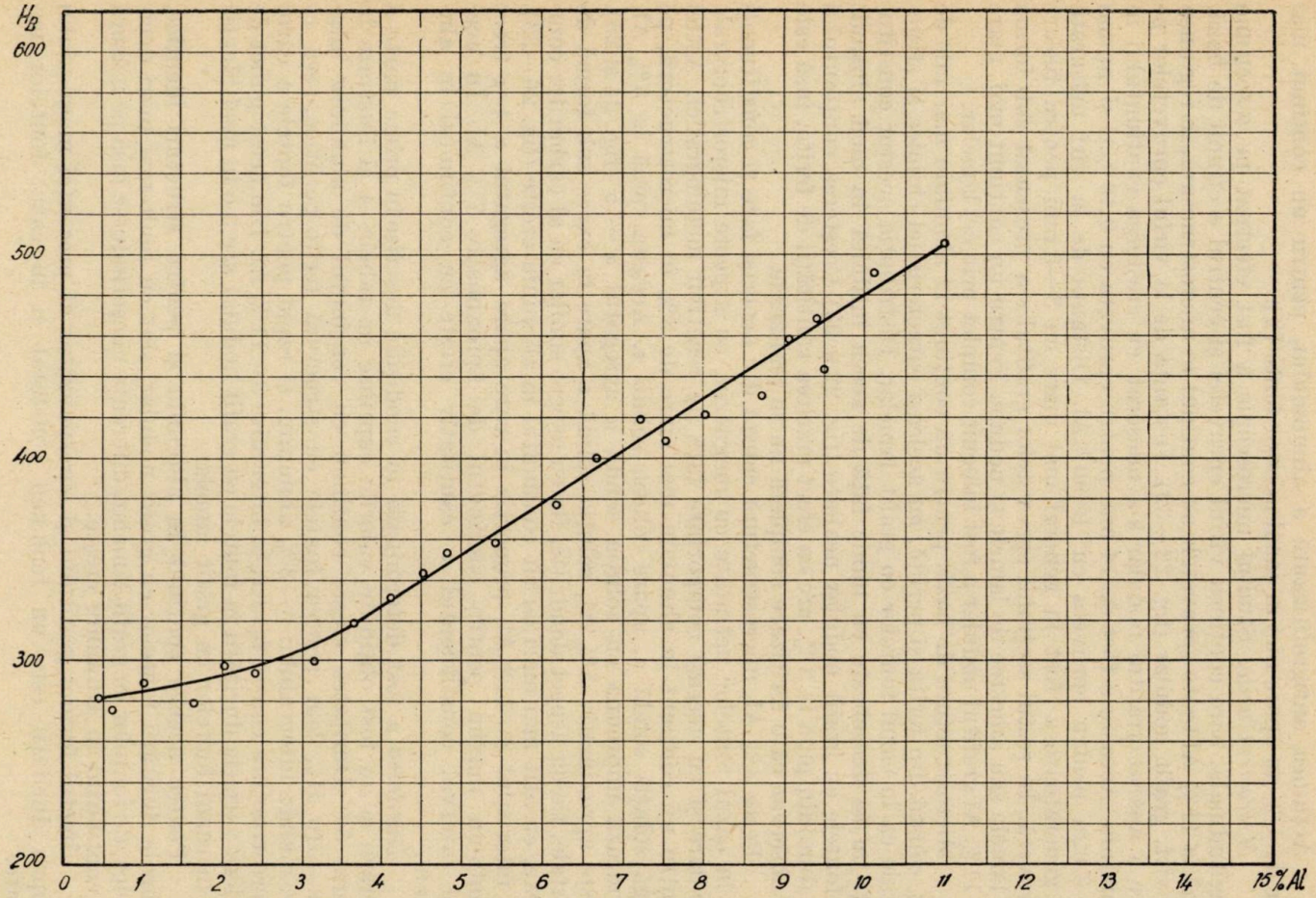


Fig. 34. — Variaţia durităţii fontelor cu grafit nodular în funcţie de conţinutul în aluminiu.

Tabela 4

Duritatea fontelor cu grafit nodular, aliate cu aluminiu

Simbolul fontei	Al %	$\frac{C_{gr}}{C_t}$ %	Duritatea HB	Simbolul fontei	Al %	$\frac{C_{gr}}{C_t}$ %	Duritatea HB
1_2	0,46	85,50	282	13_2	6,17	68,80	378
2_2	0,60	85,00	276	14_2	6,65	64,00	402
3_2	0,95	88,50	290	15_2	7,20	63,40	420
4_2	1,58	91,00	280	16_2	7,50	35,00	410
5_2	2,00	91,00	298	17_2	8,00	12,00	422
6_2	2,40	93,50	295	18_2	8,68	10,50	432
7_2	3,17	92,00	300	19_2	9,06	7,88	460
8_2	3,65	94,00	320	20_2	9,40	12,00	470
9_2	4,12	85,00	332	21_2	9,50	10,00	444
10_2	4,50	88,50	344	22_2	10,10	7,50	492
11_2	4,80	75,00	355	23_2	10,90	8,36	507
12_2	5,40	77,80	360				

Concluzii. Studiind experimental influenţa concomitentă a aluminiului, siliciului şi a magneziului asupra grafitizării şi microstructurii fontelor, prezenta lucrare stabileşte următoarele concluzii :

— Grafitul nodular apare pînă la un conţinut de 11% Al, însă în epruvete cu secţiune din ce în ce mai mică pe măsură ce conţinutul în aluminiu creşte. Diametrul maxim, pentru 0,46% Al, a fost de 18 mm, iar diametrul minim pentru 11% Al, a fost de aproximativ 3 mm.

— Aluminiul are deci o acţiune negativă asupra formării grafitului nodular şi aceasta este dependentă de viteza de răcire la solidificare.

— Acţiunea negativă a aluminiului în epruvetele cu secţiune mare, nu poate fi atribuită unui fenomen de segregare a aluminiului şi nici reţinerii în soluţie a hidrogenului sau azotului.

— Autorii presupun că fenomenul de subrăcire, care caracterizează fontele tratate cu magneziu, joacă un rol deosebit în procesul de formare a grafitului nodular, favorizînd apariţia spontană a unui anumit gen de germeni de cristalizare. Ca urmare acţiunea aluminiului de frînare a procesului de formare a grafitului nodular nu ar fi decît o consecinţă a micşorării intensităţii de subrăcire produsă de magneziu. Apariţia grafitului nodular în fontele cu conţinut ridicat în aluminiu numai în epruvetele cu secţiune foarte mică vine în sprijinul acestei ipoteze, întrucît nu poate fi explicată decît ca o consecinţă a subrăcirii provocată de viteza mare de degajare a căldurii.

— Acţiunea grafitizantă a aluminiului creşte pînă la 3% şi scade continuu peste acest conţinut.

— Pentru un conţinut mai mic de 3% Al, microstructura constă din ferită şi perlită, iar peste 3% Al, apare faza ε. Aceasta pînă la 5% Al, formează cu faza α un agregat cristalin, iar peste 5% Al apare în exces. Între 3—11%, Al constituentul ε, apare în proporţie crescîndă, iar agregatul $\alpha + \varepsilon$ trece printr-un maxim pentru aproximativ 7% Al.

— Duritatea creşte continuu, cu conţinutul de aluminiu, pînă la 3% Al, şi rapid în intervalul 3—11% Al.

— Magneziul în fontele cu aluminiu are ca efect micşorarea intensităţii de grafitizare, deplasarea maximului intensităţii de grafitizare pentru un conţinut mai mic în aluminiu şi extinderea intervalului în care are loc minimul intensităţii de grafitizare.

— Magneziul produce de asemenea apariţia fazei ε pentru un conţinut mai mic în aluminiu.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЛЮМИНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ЧУГУНОВ С ПЛАСТИНЧАТЫМ И ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Учитывая, с одной стороны, то, что влияние алюминия на свойства чугунов еще мало известно и что существующие данные в большинстве случаев не согласованы, а с другой стороны, считая, что расширение области изучения этих чугунов может содействовать выявлению некоторых новых характеристик, приводя таким образом к увеличению степени технического использования этих чугунов, авторы предприняли настоящее исследование с целью, главным образом, определения влияния алюминия на микроструктуру в присутствии 3—4% содержания кремния в чугунах как с пластинчатым, так и с шаровидным графитом.

Приведено микроскопическое исследование чугунов с пластинчатым графитом, содержащих алюминий от 0 до 15%, причем установлено, что графитизирующее влияние алюминия проявляется при содержании менее 4% и более 8,5% Al и что графитизация является полной как в интервале 3—4% Al, так и при содержании более 10% Al. В случае чугунов с шаровидными графитом, при содержании алюминия от 0 до 11% установлено, что графитизирующее влияние алюминия возрастает до 3% и непрерывно падает с повышением содержания Al.

В отношении влияния алюминия на микроструктуру установлено, что для обоих категорий чугуна алюминий в пропорции до 3% вызывает возрастание количества феррита (Feα-Al) и понижение пропорции перлита (механическая смесь твердого раствора Feα-Al и легированным с Al цементита), образуя в случае чугунов с пластинчатым графитом, при содержании 3% Al, полностью ферритовую структуру.

При содержании свыше 3% Al в случае чугунов с шаровидным графитом и свыше 4% Al в случае чугунов с пластинчатым графитом, кроме твердого раствора α появляется и фаза ε, образующая при содержании до 5% Al, соответственно до 6% Al, совместно с фазой α тонкий кристаллический пластинчатый агрегат, схожий с перлитом, но имеющий дендритообразную структуру. При более высоких содержаниях алюминия появляется компонент ε, вид которого колеблется от дендритного до вида обычных сложных карбидов в пропорции, возрастающей с содержанием алюминия.

Установлено, что шаровидный графит появляется при содержании до 11% Al, но в образцах со все меньшим сечением. Это доказывает, что алюминий имеет отрицательное влияние на образование шаровидного графита, которое тем сильнее, чем медленнее скорость охлаждения образца.

Твердость непрерывно возрастает с повышением содержания алюминия, причем для чугунов с шаровидным графитом получаются гораздо большие значения, чем для чугунов с пластинчатым графитом при одинаковом содержании алюминя и при одинаковых структурах.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение содержания углерода в зависимости от содержания алюминия в чугунах с пластинчатым графитом.

Рис. 2. — Графитизирующее влияние алюминия на чугуны с пластинчатым графитом.

Рис. 3. — Травление 2 % ниталом (спиртным раствором азотной кислоты). Пластинки графита. Перлит и α — твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 3_1
0,91 % Al; 3,57 C_t; 2,97 % C_{gr}; 3,75 % Si.

Рис. 4. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор и перлит. × 100.

Микроструктуры чугуна 6_1
2,05 % Al; 3,00 % C_t; 2,85 % C_{gr}; 3,77 % Si.

Рис. 5. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α— твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 8_1
3,35 % Al; 3,06 % C_t; 3,06 % C_{gr}; 3,77 Si.

Рис. 6. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор. × 500.

Микроструктуры чугуна 8_1
3,55 % Al; 3,06 % C_t; 3,06 C_{gr}; 3,77 % Si.

Рис. 7. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; α + ε — агрегат. × 100.

Микроструктуры чугуна 11_1
4,95 Al; 2,65 % C_t; 2,27 % C_{gr}; 3,63 % Si.

Рис. 8. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; α + ε — агрегат; ε — твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 13_1
6,02 % Al; 2,58 % C_t; 2,01 % C_{gr}; 3,53 Si.

Рис. 9. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α + ε агрегат; α— твердый раствор; ε — твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 14_1
6,57 %; 2,60 %; 1,95 %; 3,49 %.

Рис. 10. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α + ε агрегат; α — твердый раствор; ε — твердый раствор. × 500.

Микроструктуры чугуна 14_1
6,57 % Al; 2,60 % C_t; 1,95 C_{gr}; 3,49 % Si.

Рис. 11. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; ε — твердый раствор; α+ε агрегат. % 100.

Микроструктуры чугуна 15_1
7,20 % Al; 2,48 % C_t; 0,86 % C_{gr}; 3,33 % Si.

Рис. 12. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; ε — твердый раствор; α+ε — агрегат. × 500.

Микроструктуры чугуна 15_1
7,20 % Al; 2,48 % C_t; 0,86 % C_{gr}; 3,33 % Si.

Рис. 13. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; ε — твердый раствор; α+ε — агрегат. × 1500.

Микроструктуры чугуна 17_1

8,01 % Al; 2,46 % C_t; 0,62% C_{gr}; 3,80 % Si.

Рис. 14. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; ε — твердый раствор; α+ε — агрегат. × 500.

Микроструктуры чугуна 17_1

8,01 % Al; 2,46 % C_t; 0,62% C_{gr}; 3,80 % Si.

Рис. 15. — Травление 2% ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; ε — твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 19_1

9,20% Al; 2,46% C_t; 1,05% C_{gr}; 3,33% Si.

Рис. 16. — Травление 2 % ниталом. Пластинки графита. α — твердый раствор; ε — твердый раствор. × 500.

Микроструктуры чугуна 19_1

9,20 % Al; 2,46 % C_t; 1,05 % C_{gr}; 3,33 % Si.

Рис. 17. — Травление 12 % ниталом в течение 15 мин. Пластинки графита. α— твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 22_1

12,38 Al; 2,22% C_t; 2,22 % C_{gr}; 3,78 Si.

Рис. 18. — Травление 12 % ниталом в течение 15 мин. Пластинки графита. α— твердый раствор. × 500.

Микроструктуры чугуна 22_1

12,38% Al; 2,22 % C_t; 2,22 % C_{gr}; 3,78 % Si.

Рис. 19. — Изменение твердости чугунов с пластинчатым графитом в зависимости от содержания алюминия.

Рис. 20. — Изменения содержания углерода в зависимости от содержания алюминия в чугунах с шаровидным графитом.

Рис. 21. — Графитизирующее влияние алюминия на чугуны с шаровидным графитом.

Рис. 22. — Травление 2 % ниталом. Зерна графита. α— твердый раствор и перлит. × 100.

Микроструктуры чугуна 1_2

0,46 % Al; 3,42 % C_t; 2,92 % C_{gr}; 3,60% Si.

Рис. 23. — Травление 2 % ниталом. Зерна графита. α — твердый раствор и перлит. × 100.

Микроструктуры чугуна 5_2

2,00 % Al; 2,95 % C_t; 2,68 % C_{gr}; 3,66 % Si.

Рис. 24. — Нетравленный шлиф. Зерна графита. × 100.

Микроструктуры чугуна 11_2

4,80 % Al; 2,74 % C_t; 2,05% C_{gr}; 3,10 % Si.

Рис. 25. — Травление 2 % ниталом. Зерна графита. α — твердый раствор; α+ε— агрегат. × 100.

Микроструктуры чугуна 11_2

4,80 % Al; 2,74 % C_t; 2,05 % C_{gr}; 3,10 % Si.

Рис. 26. — Травление 2 % ниталом. Зерна графита. α — твердый раствор; α+ε— агрегат; ε— твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 12_2

5,40 % Al; 2,88 % C_t; 2,24 % C_{gr}; 3,70 % Si.

Рис. 27 — Травление 2 % ниталом. Зерна графита. α — твердый раствор; α + ε — агрегат; ε— твердый раствор. × 500.

Микроструктуры чугуна 12_2

5,40 % Al; 2,88 % C_t; 2,24 % C_{gr}; 3,70 % Si.

Рис. 28. — Нетравленный шлиф. Зерна графита. x 100.

Микроструктуры чугуна 13_2

6,17 % Al; 3,01 % C_t; 2,07 % C_{gr}; 3,12 % Si.

Рис. 29. — Травление 2 %ниталом. Зерна графита. α — твердый раствор; α+ε — агрегат; ε — твердый раствор. x 100.

Микроструктуры чугуна 13_2

6,17 % Al; 3,01 % C_t; 2,07 % C_{gr}; 3,12 % Si.

Рис. 30. — Травление 2 % ниталом. Редкие зерна графита. α— твердый раствор α+ε — агрегат; ε — твердый раствор. × 100.

Микроструктуры чугуна 18_2
8,68 % Al; 2,65 % C_t; 0,28 % C_{gr}; 3,05 % Si.

Рис. 31. — Травление 2 % ниталом. Редкие зерна графита. α —твердый раствор; α+ε — агрегат; ε — твердый раствор. × 500.

Микроструктуры чугуна 18_2
8,68 % Al; 2,65 % C_t; 0,28 % C_{gr}; 3,05 % Si.

Рис. 32. — Травление 2 % ниталом. Редкие зерна графита. α — твердый раствор; α+ε — агрегат; ε — твердый раствор. x 500.

Микроструктуры чугуна 20_2
9,40 % Al; 2,50 % C_t; 0,30% C_{gr}; 3,21 % Si.

Рис.33. — Травление 2 % ниталом Редкие зерна графита. α— твердый раствор; α+ε — агрегат; ε — твердый раствор. × 500.

Микроструктуры чугуна 23_2
10,90 % Al; 2,51 % C_t; 0,21 % C_{gr}; 3,20 % Si.

Рис. 34. — Изменение твердости чугунов с шаровидным графитом в зависимости от содержания алюминия.

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR LA MICROSTRUCTURE DES FONTES À GRAPHITE LAMELLAIRE ET À GRAPHITE NODULAIRE

RÉSUMÉ

En tenant compte du fait que l'influence de l'aluminium sur les propriétés des fontes est peu connue et que les données existantes ne sont pas bien concordantes, les auteurs ont considéré qu'une extension du domaine de la connaissance de ces fontes pourrait contribuer à mettre en évidence de nouvelles caractéristiques. La conséquence en serait d'élargir les possibilités d'utilisation technique de ces fontes. A cette fin, ils ont entrepris la présente étude, dont le principal objet est de déterminer l'influence de l'aluminium, sur la microstructure, dans les fontes à graphite lamellaire, et dans celles à graphite nodulaire, en présence d'une teneur en silicium de 3 à 4%.

On a effectué l'étude microscopique des fontes à graphite lamellaire en faisant varier la teneur en aluminium entre 0 et 15% et l'on a constaté que l'action graphitisante de l'aluminium se manifeste à une teneur inférieure à 4% ou supérieure à 8,5%, et que la graphitisation est complète dans l'intervalle de 3 à 4% Al ainsi que pour une teneur de plus de 10% Al. Dans le cas des fontes à graphite nodulaire, dont on a fait varier la teneur en aluminium de 0 à 11%, l'action graphitisante de l'aluminium croît d'abord jusqu'à 3%, pour décroître ensuite d'une manière continue pour les valeurs dépassant cette teneur.

En ce qui concerne l'influence de l'aluminium sur la microstructure, on constate que, pour les deux catégories de fontes, une teneur en aluminium jusqu'à 3% produit l'augmentation de la quantité de ferrite (Feα — — Al —Si) et la diminution de la proportion de perlite (mélange mécanique

de la solution solide Feα — Al — Si avec la cémentite alliée à l'Al). On obtient ainsi, dans le cas des fontes à graphite lamellaire, et pour une teneur de 3% Al, une structure complètement ferritique.

Pour plus de 3% Al dans le cas des fontes à graphite nodulaire et pour plus de 4% Al dans le cas des fontes à graphite lamellaire, on voit, outre la phase α, apparaître la phase ε. Celle-ci, dans le cas des fontes mentionnées ci-dessus pour des teneurs jusqu'à 5% Al respectivement, jusqu'à 6% Al, forme avec la phase α un agrégat cristallin lamellaire fin, ressemblant à la perlite, mais d'aspect dendritique. A des teneurs en aluminium plus élevées, apparaît le constituant ε dont l'aspect denditrique s'atténue jusqu'à disparaître complètement, passant à l'aspect des carbures complexes ordinaires, cet aspect étant fonction de l'augmentation de la teneur en aluminium.

On a constaté que le graphite nodulaire apparaît jusqu'à une teneur de 11% Al, mais dans les éprouvettes de section de plus en plus petite, ce qui prouve que l'aluminium exerce sur la formation du graphite nodulaire une action négative et d'autant plus énergique, que la vitesse de refroidissement de l'éprouvette est plus petite.

La dureté augmente continuellement avec la teneur en aluminium, de sorte qu'on obtient, pour les fontes à graphite nodulaire, des valeurs de beaucoup supérieures à celles des fontes à graphite lamellaire ayant la même teneur en aluminium et la même structure.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la teneur en carbone, en fonction de la teneur en aluminium des fontes à graphite lamellaire.

Fig. 2. — Influence de l'aluminium sur la graphitisation des fontes à graphite lamellaire.

Fig. 3. — Filaments de graphite, perlite et solution solide α. Microstructure de la fonte 3_1 : 0,91% Al ; 3,57% Ct ; 2,97% C_{gr} ; 3,75% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 4. — Filaments de graphite, solution solide α et perlite. Microstructure de la fonte 6_1 : 2,05% Al ; 3,00% Ct ; 2,85% C_{gr} ; 3,77% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 5. — Filaments de graphite et solution solide α. Microstructure de la fonte 8_1 : 3,35% Al ; 3,06% Ct ; 3,06% C_{gr} ; 3,77% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 6. — Filaments de graphite et solution solide α. Microstructure de la fonte 8_1 : 3,35% Al ; 3,06% Ct ; 3,06% C_{gr} ; 3,77% Si. Attaque au nital 2% ; 500 ×.

Fig. 7. — Filaments de graphite, solution solide α et agrégat α + ε. Microstructure de la fonte 11_1 : 4,95% Al ; 2,65% Ct ; 2,27% C_{gr} ; 3,63% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 8. — Filaments de graphite, solution solide α, agrégat α + ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 13_1 : 6,02% Al ; 2,58% Ct ; 2,01% C_{gr} ; 3,53% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 9. — Filaments de graphite, agrégat α + ε, solution solide α et solution solide ε. Microstructure de la fonte 14_1 : 6,57% Al ; 2,60% Ct ; 1,95% C_{gr} ; 3,49% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 10 — Filaments de graphite, agrégat α + ε, solution solide α et solution solide ε. Microstructure de la fonte 14_1 : 6,57% Al ; 2,60% Ct ; 1,95% C_{gr} ; 3,49% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 11. — Filaments de graphite, solution solide α, solution solide ε et agrégat α + ε. Microstructure de la fonte 15_1 : 7,20% Al ; 2,48% Ct ; 0,86% C_{gr} ; 3,33% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 12. — Filaments de graphite, solution solide α, solution solide ε et agrégat α + ε_g. Microstructure de la fonte 15_1 : 7,20% Al ; 2,48% Ct ; 0,86% C_{gr} ; 3,33% Si. Attaque au nital 2% ; 500 ×.

Fig. 13. — Filaments de graphite, solution solide α, solution solide ε et agrégat α+ε. Microstructure de la fonte 17_1 : 8,01% Al ; 2,46% Ct ; 0,62% Cgr ; 3,80% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 14. — Filaments de graphite, solution solide α et agrégat α + ε. Microstructure de la fonte 17_1 : 8,01% Al ; 2,46% Ct ; 0,62% Cgr, 3,80% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×.

Fig. 15. — Filaments de graphite, solution solide α et solution solide ε. Microstructure de la fonte 19_1 : 9,20% Al ; 2,46% Ct ; 1,05% Cgr ; 3,33% Si. Attaque au nital 2% ; 100 ×

Fig. 16. — Filaments de graphite, solution solide α et solution solide ε. Microstructure de la fonte 19_1 : 9,20% Al ; 2,46% Ct ; 1,05% Cgr ; 3,33% Si. Attaque au nital 2% ; 500×.

Fig. 17. — Filaments de graphite et solution solide α. Microstructure de la fonte 22_1 : 12,38% Al ; 2,22% Ct ; 2,22% Cgr, 3,78% Si. Attaque au nital 12%, pendant 15 min. ; 100×.

Fig. 18. — Filaments de graphite et solution solide α. Microstructure de la fonte 22_1 : 12,38% Al ; 2,22% Ct ; 2,22% Cgr ; 3,78% Si. Attaque au nital 12%, pendant 15 min. ; 500×

Fig. 19. — Variation de la dureté des fontes à graphite lamellaire, en fonction de leur teneur en aluminium.

Fig. 20. — Variation de la teneur en carbone des fontes à graphite nodulaire, en fonction de leur teneur en aluminium

Fig. 21. — Influence de l'aluminium sur la graphitisation des fontes à graphite nodulaire.

Fig. 22. — Nodules de graphite, solution solide α et perlite. Microstructure de la fonte 1_2 : 0,46% Al ; 3,42% Ct ; 2,92% Cgr ; 3,60% Si. Attaque au nital 2% ; 100×.

Fig. 23. — Nodules de graphite, solution solide α et perlite. Microstructure de la fonte 5_2 : 2,00% Al ; 2,95% Ct ; 2,68% Cgr ; 3,66% Si. Attaque au nital 2% ; 100×.

Fig. 24. — Nodules de graphite. Microstructure des fontes 11_2 : 4,80% Al ; 2,74% Ct ; 2,05% Cgr ; 3,10% Si. Sans attaque ; 100×.

Fig. 25. — Nodules de graphite ; solution solide α et agrégat α + ε. Microstructures des fontes 11_2 : 4,80% Al ; 2,74% Ct ; 2,05% Cgr ; 3,10% Si. Attaque au nital 2% ; 100×.

Fig. 26. — Nodules de graphite, solution solide α, agrégat α + ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 12_2 : 5,40% Al ; 2,88% Ct ; 2,24% Cgr ; 3,70% Si. Attaque au nital 2% ; 100×.

Fig. 27. — Nodules de graphite, solution solide α, agrégat α + ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 12_2 : 5,40% Al ; 2,88% Ct ; 2,24 % Cgr ; 3,70% Si. Attaque au nital 2% ; 500×.

Fig. 28. — Nodules de graphite. Microstructure de la fonte 13_2 : 6,17% Al ; 3,01% Ct ; 2,07% Cgr ; 3,12% Si. Sans attaque ; 100×.

Fig. 29. — Nodules de graphite, solution solide α, agrégat α + ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 13_2 : 6,17% Al ; 3,01% Ct ; 2,07% Cgr ; 3,12% Si. Attaque au nital 2% ; 100×.

Fig. 30. — Rares nodules de graphite, solution solide α, agrégat α+ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 18_2 : 8,68% Al ; 2,65% Ct ; 0,28% Cgr ; 3,05% Si. Attaque au nital 2% ; 100×.

Fig. 31. — Rares nodules de graphite, solution solide α, agrégat α + ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 18_2 : 8,68% Al ; 2,65% Ct ; 0,28% Cgr, 3,05% Si. Attaque au nital 2% ; 500×.

Fig. 32. — Rares nodules de graphite, solution solide α, agrégat α + ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 20_2 : 9,40% Al ; 2,50% Ct ; 0,30% Cgr ; 3,21% Si. Attaque au nital 2% ; 500×.

Fig. 33. — Rares nodules de graphite, solution solide α, agrégat α+ε et solution solide ε. Microstructure de la fonte 23_2 :10,90% Al ; 2,51% Ct ; 0,21% Cgr ; 3,20% Si. Attaque au nital 2% ; 500×.

Fig. 34. — Variation de la dureté des fontes à graphite nodulaire, en fonction de leur teneur en aluminium.

BIBLIOGRAFIE

1. O. von KEIL, O. JUNGWIRTH, *Beitrag zur Kenntnis der Eisen-Aluminium Kohlenstoff-Legierungen.* Archiv für das Eisenhüttenwesen, **4**, 221—224 (1930).
2. HEINZ W. UHLITZSCH, ALFRED KELLER, *Beitrag zur Kenntnis der Aluminiumlegierten Gusseisen.* Die neue Giesserei, **8**, 227—232 (1949).

3. ERICH SÖHNCHEN, EUG. PIWOWARSKY, *Über den Einfluss der Legierungselemente Nickel, Silizium, Aluminium und Phosphor auf die Löslichkeit des Kohlenstoffe im flüssigen und festen Eisen.* Archiv für das Eisenhüttenwesen, **2**, 111—121 (1931).
4. K. LÖHBERG, W. SCHMIDT, *Die Eisenecke des Systems Eisen — Aluminium — Kohlenstoff.* Archiv für das Eisenhüttenwesen, **12**, 607—614 (1938).
5. M. M. PLOYÉ, *Influence de l'aluminium sur les propriétés des fontes ordinaires.* Revue de Métallurgie, 248—270 şi 302—320 (1935).
6. M. H. THYSSEN, *Resistance of cast iron to high temperatures, influence of silicon and aluminium.* Foundry Trade Journal, **51**, 184 (1934).
7. E. PIWOWARSKY, *Hochwertiges Gusseisen*, Springer, Berlin, 773—781 (1942).
8. K. I. VASCENKO, L. SOFRONI, *Fonta cu grafit nodular*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1957, 11.
9. J. VERELST, A. DE SY, *Der Einfluss einiger Elemente auf die Kugelgraphitbildung in Gusseisen.* Giesserei, **12**, 305—315 (1956).
10. N. GERU, P. ILIESCU, A. MOROIANU, E. CRUCEANU, *Despre structura şi proprietăţile magnetice ale unor aliaje din sistemul Fe-C-Al.* Studii şi cercetări de metalurgie, **II**, *4*, 397—415 (1957).
11. J. L. SNOEK, *New developments in ferromagnetic materials.* Elsevier Publishing comp inc., New York, 1949, 100—101.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESULUI DE CONTRACȚIE A FONTELOR MODIFICATE

DE

L. SOFRONI și C. COSNEANU

În literatură lipsesc date cu privire la influența modificării fontei cu ferosiliciu asupra procesului de contracție ce are loc în timpul solidificării și răcirii sale, deși fontele modificate se folosesc pe scară largă în industria constructoare de mașini.

Necesitatea studiului proprietăților de contracție ale fontelor modificate este determinată de importanța cunoașterii volumului de retasuri și a contracției liniare libere a pieselor turnate din această fontă, ceea ce ar clarifica în mare măsură problema proiectării tehnologiei de formare și turnare a acestor piese.

Pe de altă parte, cunoașterea cineticii procesului de contracție ar lămuri în mare măsură însăși procesul de grafitizare din această fontă, care pînă astăzi încă a rămas discutabil.

În lucrarea de față se analizează influența modificării fontei cu ferosiliciu asupra volumului de retasuri și a contracției liniare libere a fontelor modificate, iar pe baza datelor obținute se interpretează procesul de grafitizare din aceste fonte.

În acest scop, s-a studiat influența variației echivalentului în carbon (prin variația cantității de modificator) asupra acestor proprietăți la fontele albe și cenușii hipoeutectice.

METODA DE CERCETARE

Șarjele, în funcție de felul fontei, au fost elaborate într-un cuptor rotativ de 2,5 t capacitate, într-un cubilou acid cu o productivitate de 4 t/oră, precum și într-un cuptor basculant cu creuzet de grafit cu capacitate de 150 kg.

Fontele studiate au avut un conţinut de carbon cuprins între 2,0 şi 2,45%, conţinutul de siliciu a variat între 0,90 şi 3,2%. Compoziţiile chimice ale cîtorva din fontele modificate sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Nr. şarjei	Compoziţia chimică, %					C+1/3 (Si+P) %	C + Si %	Observaţii
	C	Si	Mn	P	S			
Şarje elaborate în cuptorul rotativ								
12	2,43	1,08	0,24	0,10	—	2,820	3,51	fără modificator
15	2,29	1,31	0,18	0,13	—	2,800	3,60	„ „
8	2,40	1,21	0,26	0,11	0,040	2,840	3,61	„ „
2	2,42	1,19	0,20	0,15	0,031	2,866	3,61	„ „
13	2,45	1,37	0,18	0,14	—	2,920	3,82	„ „
4	2,09	1,56	0,22	0,16	0,021	2,663	3,65	FeSi-0,3% în oală
16	2,20	1,65	0,30	0,12	0,045	2,790	3,85	„0,3% „
10	2,08	1,76	0,14	0,10	0,020	2,700	3,84	„0,3% „
18	2,12	1,51	0,33	0,12	0,036	2,663	3,63	FeSi-0,6% în oală
19	2,18	1,89	0,30	0,12	0,050	2,850	4,07	„0,6% „
11	2,08	1,78	0,18	0,11	0,021	2,710	3,86	„0,6% „
14	2,24	2,22	0,31	0,11	0,039	3,016	4,46	„0,9% „
Şarje elaborate în cuptorul cu creuzet								
45	2,16	0,89	0,29	0,13	0,11	2,500	3 05	fără modificator
37	2,05	1,03	0,40	0,15	0,030	2,440	3,08	„ „
38	2,12	1,41	0,41	0,18	0,034	2,650	3,53	FeSi-0,5% în oală
39	2,13	1,27	0,42	0,14	0,035	2,601	3,40	0,3% „
40	2,15	1,86	0,45	0,17	0,036	2,826	4,01	1,1% „
41	2,02	3,18	0,41	0,16	0,032	3,130	5,20	3,0%

Creşterea conţinutului de siliciu s-a făcut prin mărirea cantităţii de modificator. Conţinutul de mangan şi fosfor a fost în limitele existente la fontele maleabile obişnuit folosite la noi în ţară. După cum se vede, echivalentul în carbon al fontelor modificate studiate a variat între 2,44 şi 3,13%.

Întrucît probele turnate au avut grosimi diferite cuprinse între 25 şi 150 mm, compoziţia chimică a fontelor supuse modificării a fost determinată pe baza secţiunilor celor mai mari, avîndu-se în vedere relaţia practică

$$C + Si = 5{,}5 - \log \delta,$$

unde δ este grosimea minimă a piesei turnate.

În cazul probelor de contracţie, compoziţia folosită corespunde relaţiei arătate. În ceea ce priveşte probele de retasură, a căror secţiune variază de la 30 la 150 mm, pentru asigurarea compoziţiei recomandată pentru modificare, s-a variat cantitatea de modificator de la 0,3 la 0,9%.

Folosirea unei cantități variabile de modificator este mai comodă în vederea reglării compoziției chimice și calității fontei, decît schimbarea încărcăturii.

Modificarea fontei s-a făcut cu ferosiliciu (75% Si) sfărîmat (bucăți cu dimensiuni de maximum 15 mm, care s-au așezat la fundul oalei de 50 kg capacitate înainte de turnarea fontei), în cantitate de 0,3, 0,6, 0,9 și 1,2% din greutatea fontei lichide. Pentru dizolvarea ferosiliciului, fonta s-a amestecat înainte de turnare.

În cursul modificării fontei cu ferosiliciu, s-a constatat o ușoară scădere a conținutului de carbon (pînă la 10%) care este cu atît mai mare cu cît crește cantitatea de modificator introdusă. Cu cît cantitatea de ferosiliciu introdus este mai mare, cu atît scade și asimilarea acestuia de către fontă. Asimilarea siliciului a fost de aproximativ 80—70%.

Fontele cenușii studiate pentru comparație au fost elaborate într-un cubilou, compoziția chimică a unora dintre ele fiind arătată în tabela 2, adică fonte hipoeutectice foarte apropiate de cele eutectice.

Tabela 2

Nr. șarjei	Compoziția chimică, %					C+1/3 (Si+P) %	C + Si %
	C	Si	Mn	P	S		
21	2,92	3,04	0,66	0,12	0,020	3,973	5,96
23	3,00	3,00	0,60	0,12	0,014	4,045	6,00
52	3,04	2,92	0,50	0,17	0,110	4,073	5,96
51	3,00	2,96	0,55	0,16	0,120	4,050	5,96

Pentru controlul inițial al șarjelor s-au turnat din fontele respective două pene, cu lungimea de 150 mm, înălțimea 100 mm și grosimea bazei de 25 mm; o pană s-a turnat înainte de modificarea cu ferosiliciu, iar cealaltă după modificare. După ruptura penelor (după culoarea și adîncimea stratului alb) s-a putut aprecia acțiunea modificatorilor.

Pentru măsurarea volumului de retasuri s-au turnat probe conice, iar pentru determinarea contracției liniare libere — probe paralelipipedice folosind metoda descrisă în literatură [1].

Temperatura fontei înainte și după modificare s-a măsurat cu un termocuplu Pt—PtRh, folosind drept capsulă de protecție tuburi de cuarț sudate la un capăt cu diametrul de 10 mm. Precizia măsurării a fost de ± 10°C. Probele s-au turnat atît în forme crude cît și în miezuri în funcție de scopul urmărit, temperatura variind între 1240—1330°C, în funcție de gradul de eutecticitate (fig. 1). Aceasta, datorită faptului că fenomenul de contracție depinde într-o mare măsură de temperatura de turnare a fontei, adică de intervalul de timp pînă la începerea solidificării — deci de gradul de supraîncălzire a fontei. S-a determinat de asemenea conținutul de grafit în fonte, duritatea și microstructura.

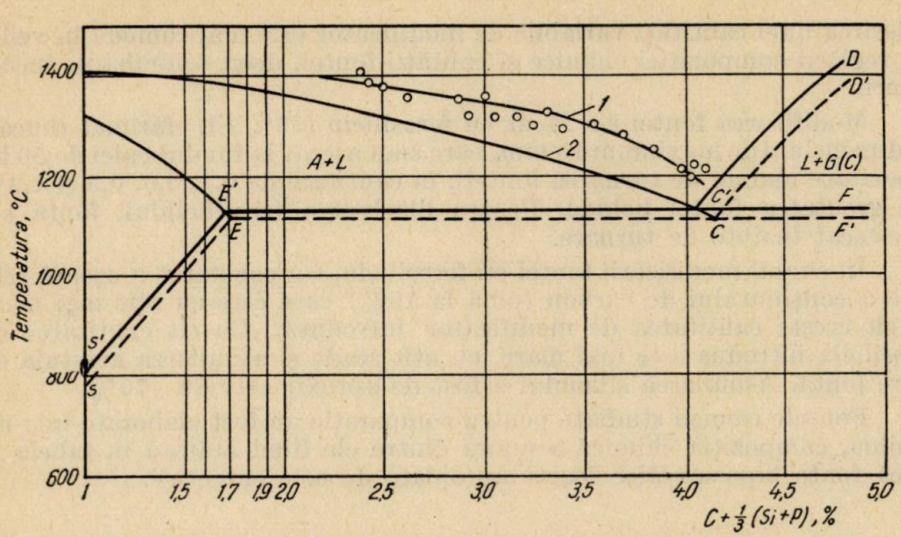


Fig. 1. — Variaţia temperaturii de turnare în funcţie de eutecticitatea fontei modificate.
1. Temperatura de turnare a fontelor; *2.* Linia lichidus.

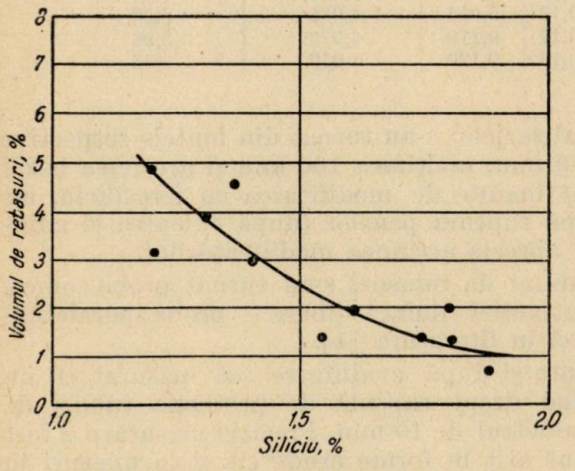


Fig. 2. — Variaţia volumului de retasuri în funcţie de conţinutul de siliciu.

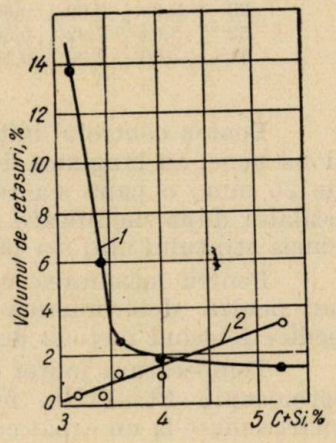


Fig. 3. — Variaţia volumului în retasuri în funcţie de suma C + Si.
1. Volumul de retasuri; *2.* Conţinutul de grafit.

INFLUENȚA MODIFICĂRII ȘI A ECHIVALENTULUI ÎN CARBON ASUPRA CONTRACȚIEI

Volumul de retasuri. Din figurile 2 și 3, precum și din tabela 3, se vede că fontele albe obișnuit folosite pentru maleabilizare, au un volum de retasuri cuprins între 13 și 4,5% în funcție de cantitatea de grafit și de temperatura de turnare.

Tabela 3

Nr. șarjei	Gradul de saturație (S_c)*)	Grafit eutectic (G_e)**)	Greutatea specifică g/cm³	Greutatea conului în aer kg	Greutatea conului în apă kg	Volumul real dm³	Volumul ideal dm³	Volumul de retasuri %
37	0,623	1,4	7,45	9,530	8,162	1,368	1,279	6,510
45	0,654	1,3	7,35	9,725	8,340	1,385	1,322	4,550
38	0,607	0,85	7,63	9,784	8,477	1,307	1,282	3,913
12	0,631	0,86	7,58	9,680	8,360	1,320	1,270	3,181
13	0,601	0,73	7,58	9,935	8,597	1,338	1,310	2,091
15	0,610	0,68	7,50	9,570	8,260	1,310	1,278	2,441
8	0,573	0,60	7,44	9,545	8,240	1,305	1,282	1,761
39	1,550	0,872	7,58	9,393	7,964	1,429	1,239	13,70
16	0,656	0,868	7,18	9,516	8,099	1,417	1,219	13,98
19	0,573	0,979	7,66	9,617	9,268	1,349	1,258	6,010
11	0,681	0,971	7,69	9,796	8,491	1,305	1,271	2,602
40	0,604	1,053	7,31	9,800	8,430	1,370	1,342	2,022
41	0,650	1,054	7,34	9,602	8,269	1,333	1,310	1,724

*) $S_c = \frac{C_{total}}{4{,}23 - 0{,}312\ Si - 0{,}33\ P - 0{,}066 Mn}$

**) $G_e = C_{total} - 1{,}3 + 0{,}1\ (Si + P)$ pentru fontele hipoeutectice și

$G_e = 2{,}93 - 0{,}22\ (Si + P)$ pentru fontele hipereutectice, %.

Modificarea fontei cu ferosiliciu duce la micșorarea volumului de retasuri mai ales în jurul primului interval critic al conținutului de siliciu (fig. 2 și 3), ceea ce se explică prin schimbarea structurii, care din albă devine cenușie, cu alte cuvinte prin creșterea cantității de grafit în structură (fig. 4). Totuși, volumul de retasuri la fontele modificate este aproximativ egal cu cel al fontelor cenușii (tabela 4) și se apropie cu atît mai mult de valoarea acestora cu cît este mai mare adaosul de ferosiliciu (vezi tabela 3).

Tabela 4

Nr. șarjei	S_c	G_e	Greutatea specifică g/cm³	Greutatea conului în aer kg	Greutatea conului în apă kg	Volumul real dm³	Volumul ideal dm³	Volumul de retasuri %
52	0,938	2,26	6,97	9,393	8,366	1,384	1,345	2,808
51	0,942	2,25	6,99	10,650	9,105	1,555	1,525	1,930
50	0,817	1,12	7,16	9,910	8,502	1,408	1,379	2,060

O dată cu creşterea cantităţii de modificator, volumul de retasuri nu se mai schimbă prea mult, deşi gradul de grafitizare creşte din ce în ce mai mult (fig. 4).

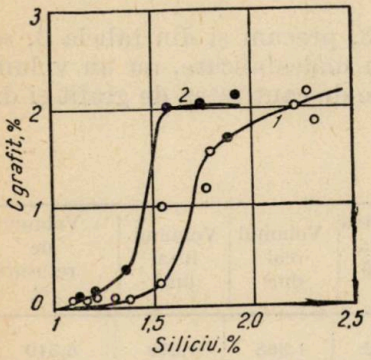


Fig. 4. — Dependenţa dintre cantitatea de grafit şi conţinutul de siliciu.
1. C. grafit din probele de contracţie ; 2. C. grafit din probele de retasură.

După cum se vede, la fontele modificate studiate, volumul de retasuri se găseşte în limite strînse indiferent de gradul de grafitizare şi cantitatea de modificator folosită.

Structura fontelor se schimbă în funcţie de cantitatea de modificator, la fontele modificate fiind perlitică cu lamele de grafit cu capetele rotunjite (fig. 5).

În figura 6 este arătată secţiunea conurilor respective. Se vede că o dată cu creşterea gradului de grafitizare se micşorează volumul ocupat de retasură. Se constată o corespondenţă între valorile obţinute pentru volumul de retasuri şi volumul cavităţii din conuri.

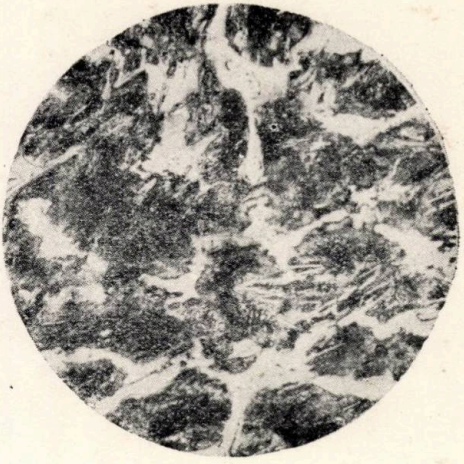
Contracţia liniară liberă. Ceea ce caracterizează în primul rînd fontele albe, supuse modificării, este contracţia iniţială care depinde de raportul dintre cantitatea de austenită, ce se separă între lichidus şi solidus. Cum se vede din figura 7 şi 8, în jurul valorilor 2,2 — 3% ale echivalentului în carbon la fontele studiate, are loc o micşorare bruscă a contracţiei iniţiale.

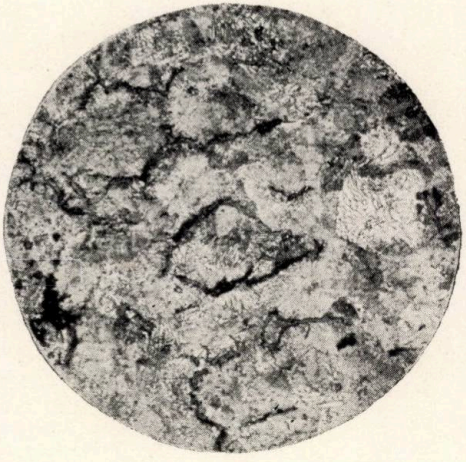
Fontele albe (pentru maleabilizare) sînt caracterizate prin valori mari ale contracţiei anteperlitice, care se găsesc în limitele de 1,1—1,2% (fig. 7 şi tabela 5). Nu se observă dilatarea iniţială, iar în timpul transformării eutectoide se observă o micşorare bruscă a vitezei de contracţie. În urma contracţiei anteperlitice dezvoltate, contracţia totală este şi ea mai mare.

Tabela 5

Nr. şarjei	Carbon liber %	H_B kgf/mm²	Contracţia liniară liberă, %			
			Dilatarea iniţială	Contracţia anteperlitică	Dilatarea perlitică	Contracţia totală
15	urme	—	0	1,220	0,015	1,205
8	urme	—	0	1,130	0	1,130
13	urme	—	0,035	1,195	0	1,165
7	—	—	0	1,145	0	1,145
12	0,56	—	0	1,230	0	1,230
16	urme	375	0	1,185	0,020	1,165
10	—	286	0	0,985	0	0,985
4	urme	364	0,005	1,155	0,005	1,145
18	1,08	234	0,050	0,575	0,030	0,495
19	—	248	0,020	0,580	0,050	0,580
11	1,33	—	0,080	0,570	0	0,490
41	1,90	265	0,100	0,505	—	—
14	2,00	230	0	0,460	0,045	0,415

a) șarja 15,0% FeSi;





b) șarja 4,0,3% FeSi;

c) șarja 18,0,6% FeSi.

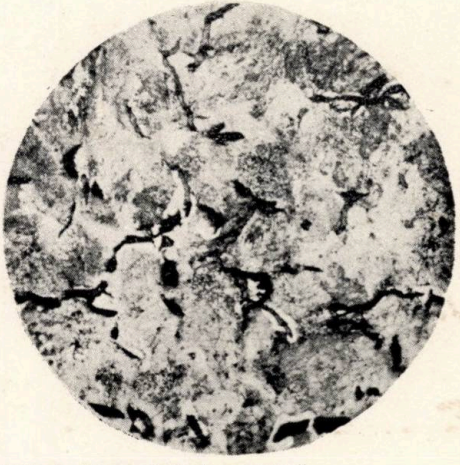
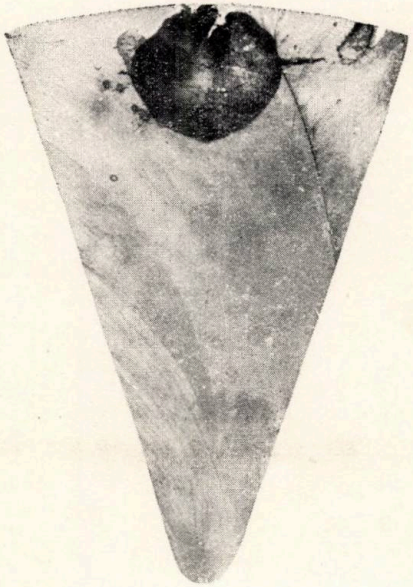


Fig. 5. — Structura fontelor modificate din probele de retasură

a) şarja 40;

b) şarja 38.



c) şarja 37.

Fig. 6. — Secţiune prin probele de retasură

Modificarea fontei cu ferosiliciu, cînd siliciul se găsește în limitele primului său interval critic, duce la micșorarea bruscă a contracției ante-

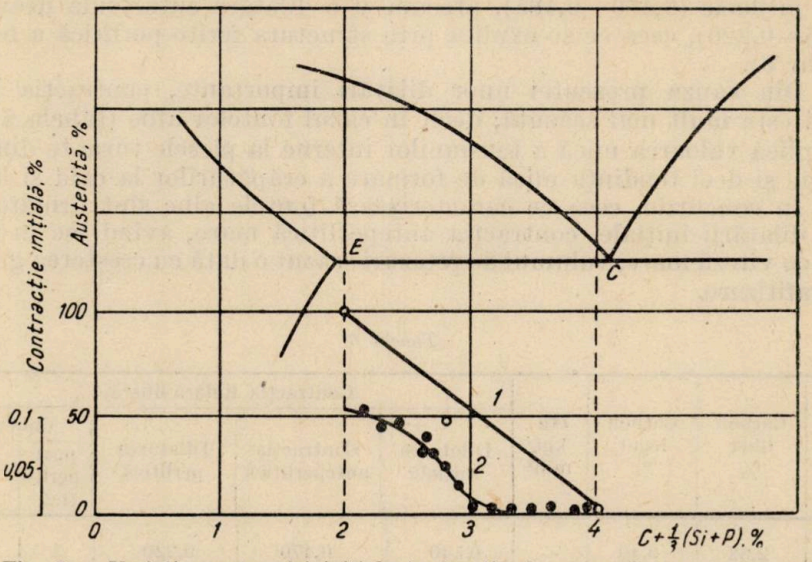


Fig. 7. — Variația contracției inițiale în funcție de raportul dintre austenită și faza lichidă.
1. Cantitatea de austenită; primară; *2.* Contracția inițială.

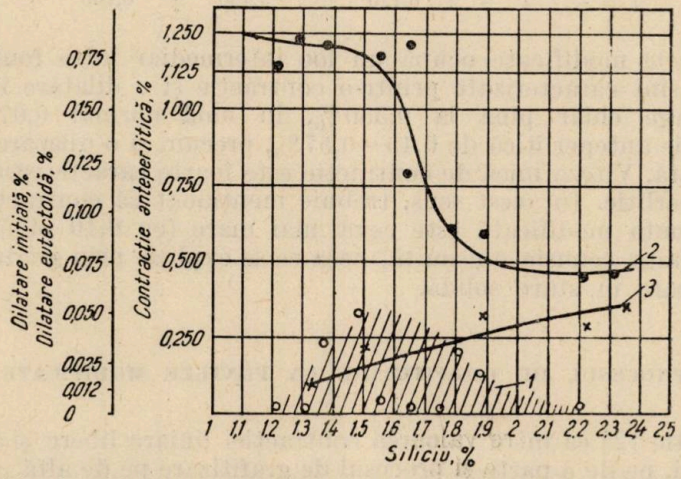


Fig. 8. — Variația contracției inițiale, dilatării inițiale, dilatării eutectoide și a contracției anteperlitice la fontele modificate.
1. Contracția anteperlitică; *2.* Dilatarea inițială; *3.* Dilatarea eutectoidă.

perlitice și la mărirea dilatării eutectoide (fig. 8). Cu creșterea cantității de modificator se observă o oarecare micșorare a contracției anteperlitice și a dilatării eutectoide în timp ce dilatarea inițială începe să scadă.

Curbele de contracţie liniară liberă a fontelor cenuşii arată o dilatare iniţială destul de importantă (0,070—0,165), o contracţie anteperlitică mijlocie (0,460—0,485), precum şi o dilatare eutectoidă dezvoltată (0,105—0,220), ceea ce se explică prin structura ferito-perlitică a fontelor (tabela 6).

Din cauza prezenţei unor dilatări importante, contracţia liniară totală este mult mai scăzută, decît în cazul fontelor albe (tabela 6), ceea ce explică valoarea mică a tensiunilor interne la piesele turnate din fontă cenuşie şi deci tendinţa mică de formare a crăpăturilor la cald şi la rece.

În concluzie, ceea ce caracterizează fontele albe sînt următoarele: lipsa dilatării iniţiale, contracţia anteperlitică mare, avînd loc în acelaşi timp cu viteză mare, volumul de retasuri scăzut o dată cu creşterea gradului de grafitizare.

Tabela 6

Nr. şarjei	Carbon liber %	Carbon legat %	H_B kgf/mm²	Contracţia liniară liberă, %				
				Dilatarea iniţială	Contracţia anteperlitică	Dilatarea perlitică	Contracţia post perlitică	Contracţia totală
21	2,52	0,40	—	0,140	0,470	0,220	1	1,110
23	2,72	0,28	—	0,165	0,465	0,105	1	1,195
52	2,32	0,72	143	0,070	0,485	0,205	1	1,210
51	—	—	160	0,100	0,460	0,190	1	1,170
20	—	—	—	0,120	0,430	0,165	1	1,245

Fontele modificate ocupă un loc intermediar între fontele albe şi cenuşii şi sînt caracterizate printr-o contracţie şi o dilatare iniţială care poate merge chiar pînă la 0,350%, în mod normal 0,07 — 0,10%, o contracţie anteperlitică de 0,45—0,57%, precum şi o dilatare eutectoidă neînsemnată. Viteza mică de contracţie este foarte caracteristică în domeniul anteperlitic. În acest sens, trebuie menţionat că contracţia anteperlitică la fonta modificată este ceva mai mare (cu 0,10 pînă la 0,15%) decît la fonta cenuşie obişnuită, ceea ce se explică prin gradul mai mic de grafitizare în stare solidă.

PROCESUL DE GRAFITIZARE LA FONTELE MODIFICATE

Se ştie [2] că între valoarea contracţiei liniare libere şi a volumului de retasuri, pe de o parte şi procesul de grafitizare pe de altă parte, există o strînsă legătură.

Calitativ, volumul de retasuri este invers proporţional cantităţii de grafit ce se separă în timpul transformării eutectice, iar dilatarea iniţială este direct proporţională şi contracţia anteperlitică invers proporţională cantităţii de grafit ce se separă la temperaturi subeutectice (în stare solidă).

Valoarea dilatării eutectoide este direct proporțională cantității de grafit ce se separă în timpul transformării eutectoide.

Pe baza datelor de mai sus se pot observa următoarele în legătură cu procesul de grafitizare la fontele studiate :

Intervalul critic de modificare (corespunzător acelui conținut de siliciu pentru care fonta devine structural sensibilă la variații mici ale conținutului de siliciu) se găsește în jurul de 1,76% Si (fig. 4) ceea ce se explică prin conținutul scăzut de carbon al fontelor studiate depinzînd și de viteza de răcire a probelor turnate.

Din acest motiv și variațiile mai mari ale contracției liniare și ale volumului de retasuri corespund unor valori mai ridicate ale conținutului de siliciu (tabelele 3 și 4).

La fontele albe unde atît cantitatea de grafit eutectic cît și cea de grafit subeutectic este mică (cantitatea de grafit total nu depășește 0,50%, fig. 4) volumul de retasuri este mare, în timp ce dilatarea inițială este practic egală cu zero.

La fontele modificate cu structura mergînd de la cea pestriță la cea propriu-zis modificată, pe măsura creșterii cantității de modificator și a conținutului de siliciu, se observă o creștere a dilatării inițiale, a dilatării eutectoide, a contracției inițiale și o micșorare a contracției anteperlitice.

Micșorarea bruscă a contracției anteperlitice la trecerea de la fonte pestrițe la fonte modificate indică clar o creștere a gradului de grafitizare în stare solidă.

Același lucru îl indică și creșterea dilatării inițiale și a dilatării eutectoide. Cu alte cuvinte, calitativ, porțiunile de dilatare și contracție anteperlitică de pe curbele de contracție liberă indică o creștere a cantității de grafit subeutectic. Pentru a aprecia cantitatea grafitului subeutectic este necesar să remarcăm următorul fapt. Din figura 8 se vede că trecerea de la fontele pestrițe la fontele modificate se face cu o micșorare bruscă a contracției anteperlitice (de aproximativ 50%) în timp ce dilatarea inițială se mărește de la zero pînă la maximum 0,080%, iar dilatarea eutectoidă pînă la 0,050%.

Micșorarea bruscă a contracției anteperlitice și mărirea neînsemnată a dilatării inițiale în timpul modificării fontei cu ferosiliciu se explică prin separarea grafitului în stare solidă, din austenita saturată și descompunerea cementitei eutectice.

Calculul arată că separarea a 1% carbon din austenita saturată după linia $E'S'$ (considerînd $C_{E'} = 1,8\%$) duce la o dilatare de aproximativ 0,5—0,6%. Aceasta se poate deduce și pe baza dilatării eutectoide provocată de separarea grafitului în acest interval de temperatură.

Pe baza curbelor de contracție la fontele modificate rezultă că din totalul de 1,30—1,50% grafit ce se găsește în fontă, aproximativ 1% este separat pe linia $E'S'$, provocînd o dilatare, o micșorare a contracției anteperlitice, egală cu 0,5—0,6%, iar pentru dilatarea inițială de maximum 0,100% este necesară încă 0,150% grafit separat prin descompunerea cementitei. Așadar, cantitatea aproximativă de carbon liber separat în stare solidă este de 1,150—1,200%.

Această cantitate de carbon liber determinată astfel ar trebui să corespundă cu diferența obținută prin determinarea grafitului eutectic cu ajutorul volumului de retasuri. Din figura 9 se vede că între cantitatea de grafit eutectic calculat pe baza volumului de retasuri determinat pe probe şi cel teoretic există o diferență mare, începînd cu valori ale volumului de retasuri mai mici de 3%, adică tocmai în domeniul fontelor modificate şi cenuşii. După cum se vede, chiar pentru conținuturi ridicate de grafit (2% şi mai mult) volumul de retasuri este ridicat, ceea ce arată că grafitul eutectic este cu mult mai mic decît conținutul grafitului total. Diferența dintre curbele 1 şi 2 din figura 9 corespunde grafitului subeutectic, calculat pe baza dilatării inițiale şi a contracției anteperlitice.

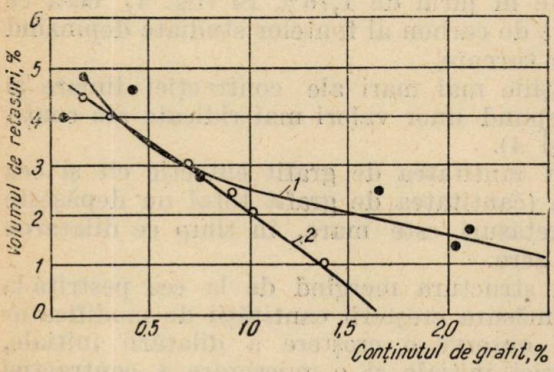


Fig. 9. — Variația volumului de retasuri calculat şi real în funcție de conținutul de grafit total.

1. Volumul de retasuri real; *2.* Volumul de retasuri calculat.

Aşadar, la fontele modificate se constată o grafitizare intensă în stare solidă, fenomen ce poate explica valoarea volumului de retasuri şi mersul contracției liniare libere caracteristice acestor fonte.

Gradul mare de grafitizare în stare solidă la fontele modificate cu ferosiliciu se poate explica printr-o frînare a acestui proces în stare lichidă datorită tendinței de subrăcire naturală a acestor fonte, inițial albe. Are loc un proces invers celui observat la fontele modificate cu magneziu, unde, pornind de la fonte cenuşii, tendința de subrăcire se datoreşte acțiunii stabilizatoare a magneziului. În fond însă fenomenul este asemănător.

К ВОПРОСУ О ПРОЦЕССЕ УСАДКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧУГУНОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе исследуется изменение объема усадочных раковин и свободной линейной усадки модифицированных и серых доэвтектических чугунов в зависимости от количества модификатора и углеродного эквивалента. Установлено, что модифицирование чугуна ферросилицием приводит к уменьшению объема усадочных раковин и, в особенности, доперлитной усадки, что объясняется усиленной графитизацией в твердом состоянии.

Сопоставление значений усадочных раковин и свободной линейной усадки приводит к выводу, что как в случае чугунов, модифицированных ферросилицием, так и в случае чугунов, модифицированных магнием, имеет место процесс распада эвтектического цементита при доэвтектических температурах, что может объяснить форму, размеры и равномерное распределение пластинок графита в чугуне.

ОБЪЯСНЕНИЯ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение температуры разливки в зависимости от эвтектичности модифицированного чугуна. 1 — температура разливки чугуна; 2 — линия ликвидус.

Рис. 2. — Изменение объема усадочных раковин в зависимости от содержания кремния.

Рис. 3. — Изменение объема усадочных раковин в зависимости от суммы C + Si. 1 — объем усадочных раковин; 2 — содержание графита.

Рис. 4. — Разрез образцов усадочной раковины. *a* — плавка 37; *b* — плавка 38; *c* — плавка 40.

Рис. 5. — Структура модифицированных чугунов в образцах усадочной раковины. *a* — плавка 15,0 % Fe Si; *b* — плавка 4,0,3 % Fe Si ; *c* — плавка 18, 0,6 % Fe Si.

Рис. 6. — Изменение начальной линейной усадки в зависимости от соотношения между аустенитом и жидкой фазой. 1 — количество аустенита; 2 —начальная линейная усадка.

Рис. 7. — Изменение начальной усадки, начального расширения, эвтектоидного расширения и доперлитной усадки модифицированных чугунов. 1 — доперлитная линейная усадка; 2 — начальное расширение; 3 – начальная линейная усадка; 4 — эвтектоидное расширение.

Рис. 8.—Зависимость между количеством графита и содержанием Si. 1 — $C_{граф}$ в образцах линейной усадки; 2 — $C_{граф}$ в образцах усадочной раковины.

Рис. 9. — Расчетное и действительное изменение объема усадочных раковин в зависимости от $C_{общ}$. 1 — действительный объем усадочных раковин; 2— расчетный объем усадочных раковин.

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU PROCESSUS DE CONTRACTION DES FONTES MODIFIÉES

RÉSUMÉ

Dans ce travail, les auteurs ont étudié la variation du volume de retassures et de la contraction linéaire libre des fontes modifiées et des fontes grises hypo-eutectiques, en fonction de la quantité du modificateur et de son équivalent en carbone. Ils ont constaté que la modification de la fonte à ferrosilicium a pour résultat la diminution du volume des retassures, et surtout celle de la contraction antéperlitique, ce qui s'explique par une graphitisation intense à l'état solide.

La comparaison entre les valeurs des retassures et celles de la contraction linéaire libre mène à la conclusion que dans les fontes modifiées

à ferrosilicium, ainsi que dans le cas des fontes modifiées au magnésium, a lieu un processus de décomposition de la cémentite eutectique à des températures sous-eutectiques. C'est ce qui expliquerait la forme, les dimensions et la répartition uniforme des lamelles de graphite dans les fontes.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation de la température de coulée en fonction de l'eutecticité de la fonte modifiée. 1. Température de coulée des fontes. 2. Ligne liquidus.

Fig. 2. — Variation du volume de retassures en fonction de la teneur en silicium.

Fig. 3. — Variation du volume de retassures en fonction de la somme C + Si. 1 Volume de retassures. 2. Teneur en graphite.

Fig. 4. — Sections, dans les échantillons de retassure. *a*) Charge 37; *b*) charge 38; *c*) charge 40.

Fig. 5. — Structure des fontes modifiées dans les échantillons de retassure. *a*) Charge 15, 0% FeSi. *b*) charge 4, 0,3% FeSi; *c*) charge 18, 0,6% FeSi.

Fig. 6. — Variation de la contraction initiale en fonction du rapport entre l'austénite et la phase liquide. 1. Quantité d'austénite. 2. Contraction initiale.

Fig. 7. — Variation de la contraction initiale de la dilatation initiale, de la dilatation eutectoïde et de la contraction antéperlitique dans les fontes modifiées. 1. Contraction antéperlitique. 2. Dilatation initiale. 3. Contraction initiale. 4. Dilatation eutectoïde.

Fig. 8. — Relation entre la teneur en graphite et la teneur en Si. 1. $C_{grap.}$ dans les échantillons de contraction. 2. $C_{grap.}$ dans les échantillons de retassure.

Fig. 9. — Variation du volume de retassure, calculé et réel, en fonction de la teneur totale en graphite. 1. Volume réel des retassures. 2. Volume calculé des retassures.

BIBLIOGRAFIE

1. L. SOFRONI, C. COSNEANU, Studii şi cercetări de metalurgie, **III** *4* (1958)
2. K. I. VAŞCENKO, L. SOFRONI, *Fonta cu grafit nodular*, Ed. tehnică, Bucureşti, 1957.

INFLUENȚA DEFORMĂRII PLASTICE ASUPRA COROZIUNII FONTELOR CU GRAFIT NODULAR LAMINATE

DE

IRINA CORNEA și ȘTEFAN ZĂMÎRCĂ

Importanța tehnică pe care au dobîndit-o fontele cu grafit nodular în perioada ultimilor zece ani a avut drept urmare studierea proprietăților lor mecanice, fizice și recent a celor de rezistență la coroziune.

Într-o lucrare anterioară [1] am arătat că fontele cu grafit nodular supuse unei coroziuni în soluție de HCl, adică în condițiile unei depolarizări cu hidrogen sînt mai rezistente la coroziune decît fontele cenușii similare prin compoziție și structură.

Fontele cu grafit nodular au proprietăți interesante în ceea ce privește posibilitățile lor de deformare plastică prin laminare. În cele ce urmează vom prezenta încercările făcute pentru a stabili viteza de coroziune în mediu acid și neutru a fontelor cu grafit nodular laminate.

1. PREGĂTIREA ÎNCERCĂRILOR

În vederea obținerii unor date comparabile s-a folosit o fontă cenușie de a doua fuziune obținută din fontă Vlahița, avînd compoziția indicată în tabela 1 *) și o fontă cu grafit nodular, obținută prin modificarea **) cu magneziu a celei de mai sus.

Tabela 1

Compoziția chimică a fontelor utilizate

Fonta	Notație	C	Si	Mn	P	S
Cenușie	F_c	3,5	2,92	0,4	0,165	0,024
Cu grafit nodular	F_{nod}	3	3,09	0,5	0,21	0,018

*) Analizele au fost efectuate în laboratorul Centrului de cercetări metalurgice de către chim. Silvia Cristea.

**) Modificarea fontei a fost făcută cu sprijinul cand. în științe tehnice Laurențiu Sofroni.

Cîteva epruvete de fontă cu grafit nodular au fost deformate prin laminare *) la grade diferite de reducere şi anume $\Delta H = 32,7$ — notate F_v şi $\Delta H = 79,9$ — notate F_n (valoarea lui ΔH este dată de relaţia $\Delta H = \frac{H-h}{H} \cdot 100$ unde H este înălţimea iniţială a barei supuse deformării iar h cea finală).

Laminarea a fost făcută după o încălzire a barelor la temperatura de 950°C. Temperatura de sfîrşit de laminare nu a scăzut sub 900°C, iar răcirea ulterioară a fost făcută foarte lent.

Toate fontele utilizate au fost supuse unor aceloraşi tratamente termice şi anume pentru unele recoaceri la 250°C, timp de 3 ore şi pentru o altă serie de epruvete la 600°C, timp de 3 ore. Am recurs la acest din urmă tratament termic, deoarece el este recomandat în mod special pentru detensionarea fontelor cu grafit nodular [2]. Lucrarea citată indică temperatura de 600—620°C cu menţinere 2—8 h, procentul de eliminare a tensiunilor fiind în aceste condiţii de 90—95%.

Detensionarea la 250°C a fost făcută pentru a avea un criteriu de comparaţie în studierea influenţei stării de tensionare internă asupra vite[illegible]oziune.

În urma tratamentului termic s-au produs şi unele modificări în microstructura masei metalice a acestor fonte. Fonta cenuşie cît şi fonta cu grafit nodular în stare turnată nu-şi modifică prin tratament termic structura decît într-o măsură redusă (fig. 1 şi 2). S-a observat astfel doar o uşoară feritizare, ceva mai accentuată pentru fonta cenuşie. Fonta cu grafit nodular laminată, avînd o structură perlito-feritică nu suferă prin recoacerea la 250°C modificări vizibile structurale (fig. 3 şi 4), ci probabil numai o diminuare a tensiunilor interne. Prin recoacerea la 600°C se produce : *a*) o sorbitizare avansată a perlitei atît pentru materialul laminat cu $\Delta H = 32,7$ (fig. 5) dar mai ales pentru cel cu $\Delta H = 79,9$ (fig. 6); *b*) o feritizare avansată pentru materialul laminat cu $\Delta H = 79,9$. Cauza acestei din urmă modificări structurale, observate în repetate rînduri, nu a putut fi pe deplin lămurită. Deşi, în modul acesta am fost obligaţi, la compararea ulterioară la coroziune a unor materiale care nu şi-au păstrat întocmai aceeaşi structură metalografică, ni s-a părut că încercările pot duce la unele concluzii interesante dată fiind constanţa tratamentelor termice pe care le-au suferit probele.

La tăierea din epruvete a eşantioanelor destinate încercărilor am ţinut seama de următorul fapt : în cazul fontei cu grafit nodular laminate, forma şi dimensiunile grafitului variază după cele trei secţiuni posibile în spaţiu.

Deoarece, aşa după cum am arătat în lucrarea citată anterior [1], forma şi dimensiunile grafitului, adică ale catodului principal, influenţează asupra mărimii vitezei de coroziune cu depolarizare de hidrogen, am presupus că nu este indiferent care dintre aceste trei secţiuni este supusă coroziunii. S-a întreprins o cercetare mai aprofundată în această privinţă

*) Laminarea acestor fonte a fost făcută de către Colectivul de deformaţii plastice a Centrului de cercetări metalurgice.

Fig. 1. — Microstructura fontei cenuşii, F_c. Recoacere la 600°C timp de 3 h.

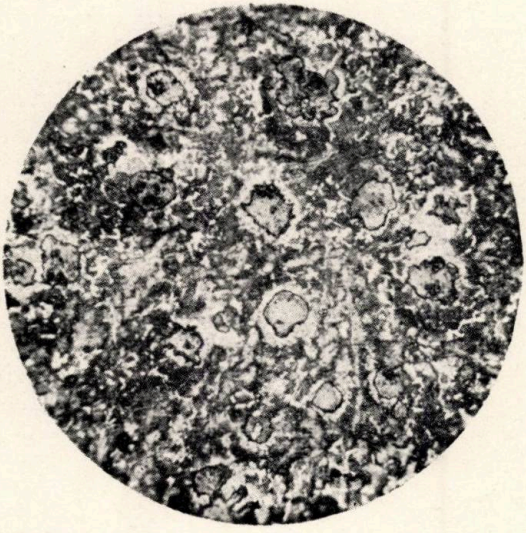


Fig. 2. — Microstructura fontei cu grafit nodular F_{nod}. Recoacere la 600°C, timp de 3 h.

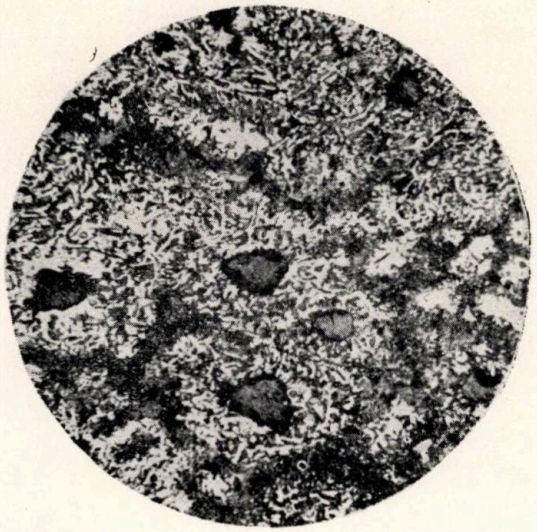


Fig. 3. — Microsctructura fontei cu grafit nodular F_v laminată cu $\Delta H = 32{,}7$. Recoacere la 250°C timp de 3 h.

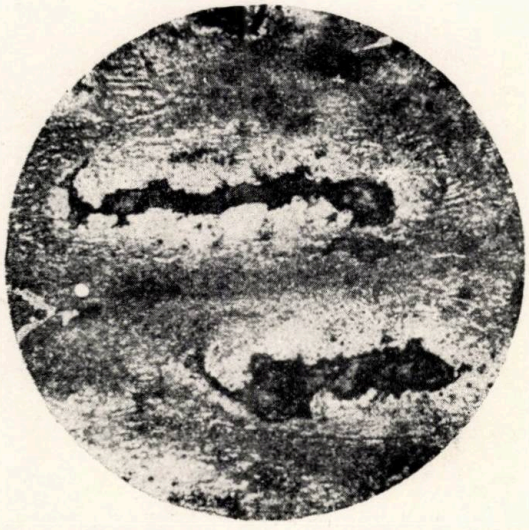


Fig. 4. — Microstructura fontei cu grafit nodular F_n laminată cu $\Delta H = 79{,}9$. Recoacere la 250°C timp de 3 h.

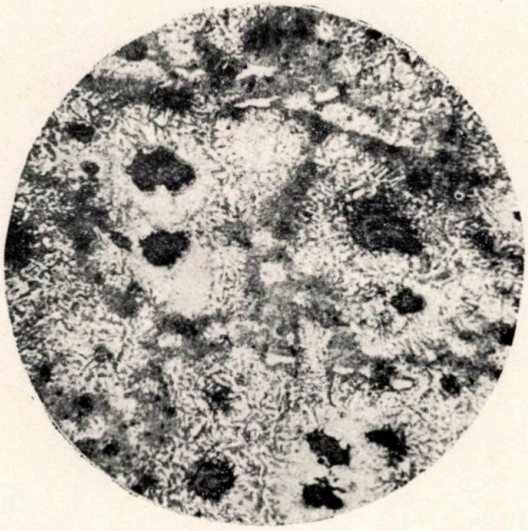


Fig. 5. — Microstructura fontei cu grafit nodular F_v laminată cu $\Delta H = 32{,}7$. Recoacere la 600°C timp de 3 h.

Fig. 6. — Microstructura fontei cu grafit nodular F_n, laminată cu $\Delta H = 79{,}9$. Recoacere la 600°C timp de 3 h.

ale cărei rezultate vor fi publicate ulterior. Pentru încercările ale căror concluzii le expunem mai jos, am tăiat astfel eşantioanele încît suprafeţele supuse coroziunii să fie identic orientate pentru toate probele şi anume am folosit în acest scop suprafeţele de laminare. La această alegere am fost conduşi de ideea că în cazul unui produs laminat, să presupunem tablă, tocmai aceste feţe ar fi acelea care ar fi supuse în primul rînd acţiunilor corozive ale diferitelor medii. Pentru a se cunoaşte rezistenţa la coroziune numai a feţelor considerate şi pentru ca rezultatele să nu fie alterate de vitezele diferite de coroziune de pe celelalte suprafeţe, după ce eşantioanele au fost tăiate din bară pe direcţia dorită, suprafeţele laterale şi muchiile lor au fost acoperite cu un lac antiacid. Prin urmare, datele pe care le vom prezenta mai jos, corespund la un singur tip de suprafaţă, această situaţie fiind pe de altă parte aşa cum am mai arătat, cea mai apropiată de condiţiile de exploatare.

Încercările noastre au fost efectuate pe un mare număr de probe (în jur de 300) ele făcîndu-se atît în soluţie apoasă de HCl cît şi de NaCl. Fiecare punct de pe diagramele acestei lucrări reprezintă o medie a 3 sau chiar 6 încercări paralele. Viteza de coroziune a fost studiată pentru toate tipurile de eşantioane în funcţie de timp. Încercările s-au făcut la temperatura camerei. Probele au fost cîntărite înainte şi după corodare. S-au luat măsuri speciale pentru a se evita eventuala sursă de greşeli pe care ar fi putut-o constitui decapantul produşilor de coroziune. În acest scop a fost folosită o soluţie conţinînd

H_2SO_4	10 g
tiouree	0,5 g
H_2O	89,5 cm^3

cu timpul de atac de o oră.

Indicele de corecţie [3] al acestui decapant a fost stabilit printr-o verificare minuţioasă.

2. COROZIUNEA ÎN SOLUŢIE DE HCl

Pentru efectuarea acestor încercări a fost utilizată o instalaţie de laborator în care s-a realizat concomitent agitarea şi circularea soluţiei (debit 0,5 l/h). Într-un acelaşi vas s-au introdus cîte trei probe din material identic care au fost aşezate pe suporţi de sticlă. Încercările au fost făcute în soluţie de HCl 5%, pe probe tratate termic pentru detensionarea la 250 şi la 600°C. Rezultatele obţinute au fost înscrise pe diagramele din figurile 7 şi 8.

Analizînd datele acestor diagrame putem face următoarele observaţii :

a) Dintre fontele notate F_v şi F_n şi care în urma tratamentului termic la 250°C au aproximativ aceeaşi structură a masei metalice (variază doar forma grafitului), se corodează mai puternic fonta F_n (deformată plastic mai puternic). Faptul se explică desigur pe de o parte prin scăderea valorii potenţialului porţiunilor anodice din pricina prezenţei unor tensiuni interne, pe de altă parte, forma şi dimensiunea grafitului duce la mărirea

suprafeţelor catodice ale fontei F_n faţă de F_v (compararea figurii 4 cu figura 3) şi deci la o accelerare a coroziunii pentru prima dintre aceste fonte.

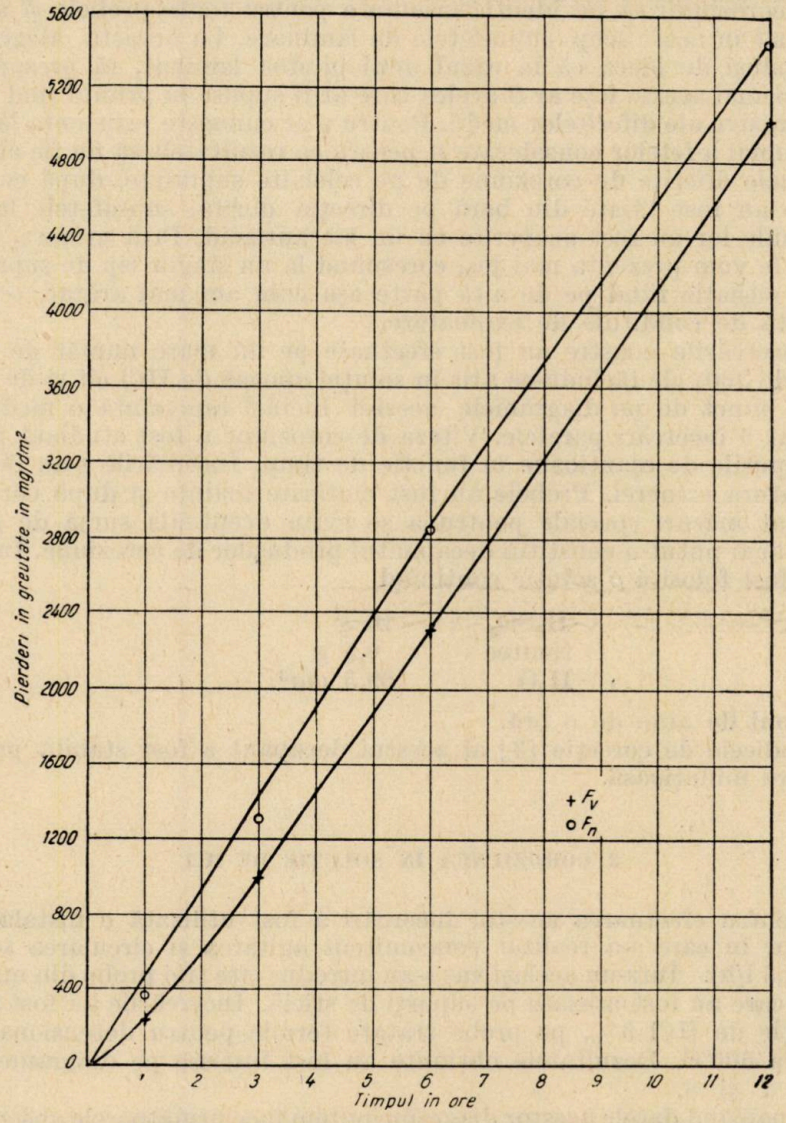


Fig. 7. — Coroziunea în soluţie de HCl 5% a fontelor cu grafit nodular laminate. Recoacere de detensionare la 250°C timp de 3 h.

b) În urma recoacerii pentru detensionare la 600°C timp de 3 ore microstructura nu se mai păstrează neschimbată.

Se observă după cum am arătat mai sus o feritizare—mai înaintată la F_n şi o sorbitizare a perlitei mai puternică la fontele cu grafit

nodular laminate decît la cele în stare turnată. În figura 8 se observă că fonta cu grafit nodular se corodează mai puțin decît acea cenușie ; fonta notată

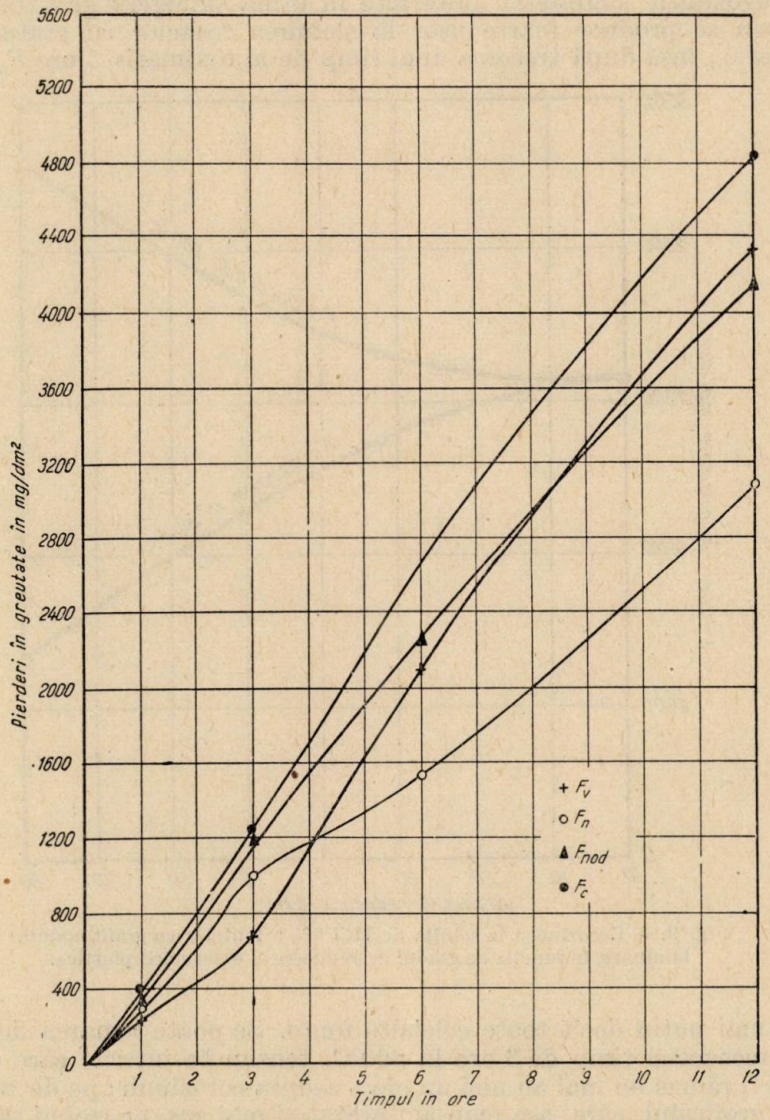


Fig. 8. — Coroziunea în soluție de HCl 5% a fontelor cenușii, nodulare și laminate. Recoacere de detensionare la 600°C timp de 3 h.

F_v și care are structură asemănătoare cu F_{nod} (nelaminată), se corodează similar cu aceasta din urmă, cu unele mici variații care pot proveni și din oarecare erori inerente experimentului.

Fonta notată F_n şi care are structura foarte feritică şi grafitul extrem de deformat (fig. 6) se corodează iniţial mai mult decît F_v (probabil datorită rugozităţii suprafeţei provenite în urma smulgerii grafitului; acest fenomen se produce foarte uşor la şlefuirea fontelor cu grafit nodular laminate); însă după trecerea unui timp de aproximativ 3 ore F_n se coro-

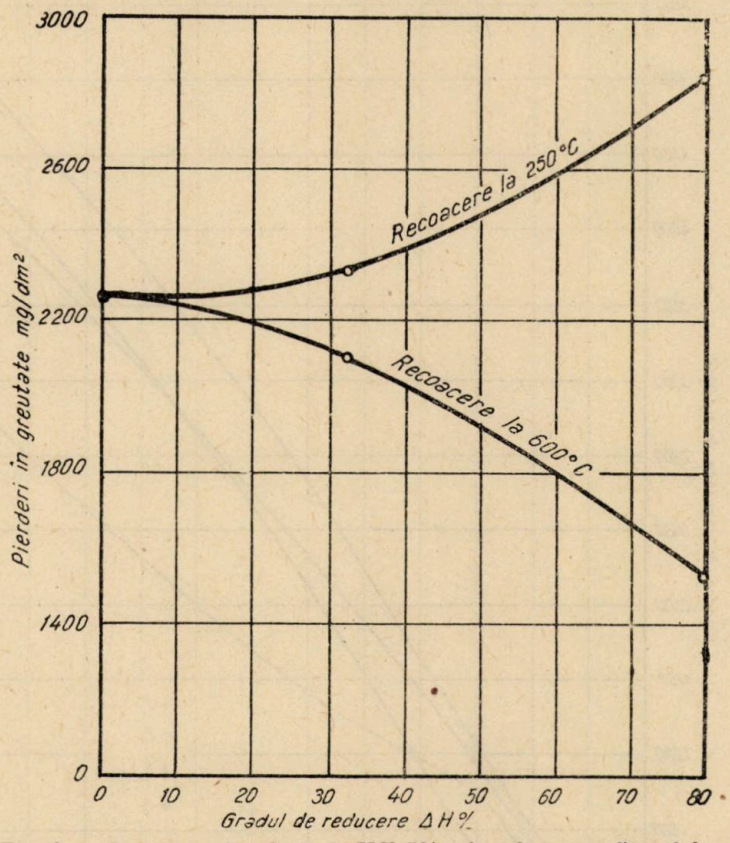


Fig. 9. — Coroziunea în soluţie de HCl 5% a fontelor cu grafit nodular laminate, în funcţie de gradul de reducere al deformării plastice.

dează mai puţin decît toate celelalte fonte. Se poate remarca deci, că în urma recoacerii timp de 3 ore la 600°C, tensiunile interne care eventual ar mai fi rămas nu mai au nici un efect asupra coroziunii; pe de altă parte forma grafitului, care, aşa cum am arătat şi mai sus, ar trebui să ducă la creşterea vitezei de coroziune, are un rol secundar faţă de micşorarea coroziunii datorată feritizării avansate. Dacă la începutul perioadei de coroziune se manifestă efectul dăunător al stării suprafeţei (grafitul smuls şi mărirea numărului porţiunilor anodice) după un timp de corodare, acţiunea stării iniţiale a suprafeţei nu se mai face simţită, singura acţiune evidentă fiind cea a structurii.

c) Pentru punerea în evidență a acțiunii gradului de deformare plastică și al temperaturii de recoacere asupra vitezei de coroziune au fost trasate curbele din figura 9. Pentru eșantioanele recoapte la 250°C, la care structura masei metalice nu a suferit decît modificări nesubstanțiale, coroziunea crește cu gradul de deformare plastică, probabil din pricina tensiunilor interne neeliminate.

Pentru eșantioanele recoapte la 600°C cînd tensiunile interne au fost practic eliminate, coroziunea scade cu deformarea. Trebuie remarcat că pentru acest caz însă, microstructura masei metalice nu se mai păstrează neschimbată. Feritizarea avansată, care apare la eșantioanele care au suferit o deformare plastică mai puternică, face ca pentru ele coroziunea să scadă o dată cu creșterea gradului de deformare plastică.

3. COROZIUNEA ÎN SOLUȚIE DE NaCl

S-au făcut lucrări experimentale pe o perioadă mai mare de timp, pînă la 20 zile, în soluție apoasă de NaCl. Încercările au fost executate în condiții statice, la temperatura ambiantă a camerei, în vase de 500 ml capacitate, cu schimbarea soluției la două zile.

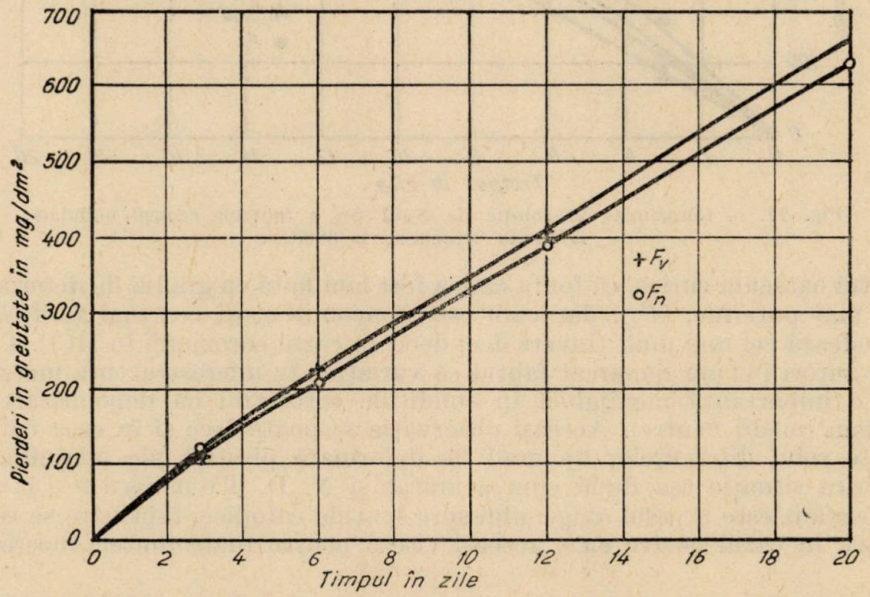


Fig. 10. — Coroziunea în soluție de NaCl 5% a fontelor cu grafit nodular laminate. Recoacere la 250°C timp de 3 h.

Au fost utilizate aceleași fonte ca și pentru încercările în soluție de HCl. Rezultatele obținute au fost înscrise în diagramele din figurile 10 și 11 asupra cărora putem face următoarele observații:

a) În general, fontele supuse încercării au viteze de coroziune foarte apropiate. Din figura 10 se remarcă faptul că cele două fonte, deși laminate

cu grade de reducere diferite, avînd tensiuni interne puternice, dar de valori diferite (recoacere la 250°C) se corodează practic cu o aceeași viteză.

b) În cazul fontelor care au suferit tratamentul de recoacere la 600°C (fig. 11) se corodează cel mai puțin aceea cu grafit nodular, nelaminată. Fontele laminate se corodează aproape egal cu aceea cenușie. Se remarcă

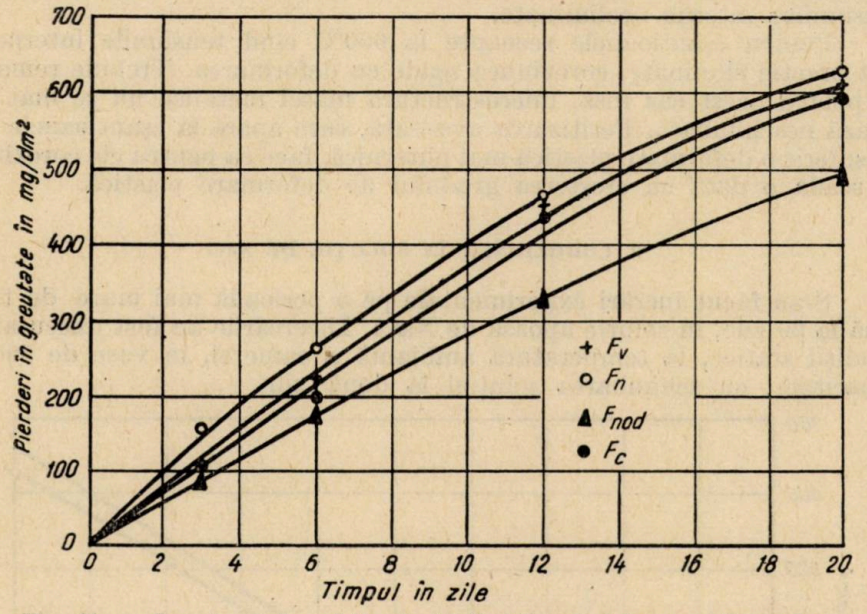


Fig. 11. — Coroziunea în soluție de NaCl 5% a fontelor cenușii, nodulare, laminate. Recoacere la 600°C.

faptul oarecum curios, că fonta care a fost laminată cu gradul de deformare cel mai puternic, (F_n), dar care este concomitent și cea mai feritică se corodează cel mai mult (invers deci decît în cazul coroziunii în HCl). Ca și alți autori [4] am remarcat faptul că variațiile în microstructura metalică au o importanță neglijabilă în condițiile coroziunii cu depolarizare cu oxigen (medii neutre). Aceeași observație se poate face și în ceea ce privește rolul diferențelor de grad de deformare plastică ale aliajului. În această situație așa după cum a arătat și N. D. Tomașov [5] mai important este accesul oxigenului spre spațiile catodice, fapt care se realizează, în cazul nostru cu o aceeași viteză pentru toate fontele încercate.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КОРРОЗИЮ ПРОКАТНЫХ ЧУГУНОВ С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе авторы излагают результаты исследований, предпринятых с целью определения коррозиеустойчивости прокатных чугунов с шаровидным графитом.

Параллельно проводились испытания серых чугунов и чугунов с шаровидным графитом в литом и в прокатанном состоянии при одинаковом их химическом составе. Прокатка чугунов производилась на $\Delta H = 32{,}7$ и на $\Delta H = 79{,}9$. Образцы как в прокатном, так и в литом состоянии были частью подвергнуты отжигу при 250° в течение 3 часов и частью при 600° с той же выдержкой.

Испытания проводились в водных 5% растворах HCl с перемешиванием и протеканием раствора в 5% растворах NaCl в статистических условиях в течение 15 суток с возобновлением раствора через каждые 2 дня. Боковые и торцовые поверхности образцов покрывались антикоррозийным, защитным лаком с тем, чтобы коррозии подвергались лишь прокатанные поверхности.

Результаты испытаний показаны на диаграмах рис. 7—11.

При интерпретации полученных результатов были выведены заключения, что коррозия чугунов с шаровидным графитом в растворе HCl усиливается со степенью обжатия в случае образцов, отожженных при 250°, то есть в том случае, когда внутренние напряжения не были полностью сняты. В результате отжига при 600° коррозия падает для чугунов, подвергнутых значительной пластической деформации вследствие полного устранения внутренних напряжений и в таком случае проявляется, по-видимому, лишь влияние частичных структурных превращений (чугун подвергается сильной пластической деформации в отличие от более слабо прокатанного чугуна и в результате отжига при 600° в течение 3 часов почти полностью феритизируется).

В случае коррозии в растворе NaCl прокатанные чугуны с шаровидным графитом имеют скоррость коррозии, приближенную к скорости серых чугунов. В таком случае скорость коррозии очень мало зависит от степени обжатия при прокатке.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Микроструктура серого чугуна F_c. Отжиг при 600° в течение 3 часов.

Рис. 2. — Микроструктура чугуна с шаровидным графитом $F_{нод}$. Отжиг при 600° в течение 3 часов.

Рис. 3. — Микроструктура чугуна с шаровидным графитом F_v, прокатанного на $\Delta H = 32{,}7$. Отжиг при 250° в течение 3 часов.

Рис. 4. — Микроструктура чугуна с шаровидным графитом F_n, прокатанного на $\Delta H = 79{,}9$. Отжиг при 250° в течение 3 часов.

Рис. 5. — Микроструктура чугуна с шаровидным графитом F_v, прокатанного на $\Delta H = 32{,}7$. Отжиг при 600° в течение 3 часов.

Рис. 6. — Микроструктура чугуна с шаровидным графитом F_n, прокатанного на $\Delta H = 79{,}9$. Отжиг при 600° в течение 3 часов.

Рис. 7. — Коррозия в 5 % растворе HCl прокатанных чугунов с шаровидным графитом, Отжиг на снятие внутренних напряжений при 250° в течение 3 часов.

Рис. 8. — Коррозия в 5 % растворе HCl прокатанных серых чугунов с шаровидным графитом. Отжиг на снятие внутренних напряжений при 600° в течение 3 часов.

Рис. 9.— Коррозия в 5 % растворе HCl прокатанных чугунов с шаровидным графитом в зависимости от степени обжатия при пластической деформации.

Рис. 10.— Коррозия в 5 % растворе NaCl прокатанных чугунов с шаровидным графитом. Отжиг при 250° в течение 3 часов.

Рис. 11. — Коррозия в 5 % растворе NaCl прокатанных чугунов с шаровидным графитом. Отжиг при 600° в течение 3 часов.

INFLUENCE DE LA DÉFORMATION PLASTIQUE SUR LA CORROSION DES FONTES À GRAPHITE NODULAIRE LAMINÉES

RÉSUMÉ

Dans ce travail, les auteurs présentent les résultats d'une série de recherches entreprises afin de déterminer la résistance à la corrosion des fontes à graphite nodulaire laminées.

Les essais ont porté, en même temps, sur des fontes grises, et sur des fontes à graphite nodulaire à l'état coulé ou laminé, mais ayant la même composition chimique. Le laminage des fontes a été fait à un $\Delta H = 32{,}7$ et $\Delta H = 79{,}9$. Les échantillons à l'état laminé ou simplement coulé ont été recuits en partie à 250°C pendant 3 heures et en partie à 600°C pendant la même durée.

Les essais ont été effectués dans une solution à 5% HCl, avec agitation et écoulement de la solution, ainsi que dans une solution à 5 % NaCl, dans des conditions statiques, avec changement de la solution tous les deux jours. Les bords et les arêtes des échantillons étaient recouverts d'un vernis isolant, afin de ne soumettre à la corrosion que les surfaces laminées.

Les résultats des essais sont donnés par les diagrammes des figures 7 à 11.

L'analyse des résultats permet d'affirmer que la corrosion des fontes à graphite nodulaire laminées dans une solution de HCl est d'autant plus forte que leur déformation plastique avait été plus grande — dans le cas où après laminage elels ont été recuites à 250° C, c'est-à-dire dans les conditions d'un alliage qui garde encore des tensions internes. Après recuit à 600°C, la corrosion des fontes fortement laminées diminue, parce que les tensions internes ont disparu et que probablement, apparaît l'effet de certaines modifications structurales (la fonte fortement déformée à la différence de celle moins déformée subit, après un recuit à 600°C pendant 3 heures, une ferritisation presque complète).

Dans le cas de la corrosion en solution NaCl, les fontes à graphite nodulaire laminées ont une vitesse de corrosion voisine à celle des fontes grises, vitesse peu différenciée, en fonction du degré de déformation au laminage.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Microstructure de la fonte grise F_c. Recuit à 600°C pendant 3 heures.

Fig. 2. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire F_{nod}. Recuit à 600°C pendant 3 h.

Fig. 3. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire F_v laminée à $\Delta H = 32{,}7$. Recuit à 250°C pendant 3 h.

Fig. 4. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire F_n, laminée à $\Delta H = 79{,}9$. Recuit à 250°C pendant 3 h.

Fig. 5. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire F_v, laminée à $\Delta H = 32{,}7$. Recuit à 600°C pendant 3 h.

Fig. 6. — Microstructure de la fonte à graphite nodulaire F_n, laminée à $\Delta H = 79{,}9$. Recuit à 600°C pendant 3 h.

Fig. 7. — La corrosion, dans une solution à 5% HCl des fontes à graphite nodulaire laminées. Recuit à 250°C pendant 3 h pour annuler les tensions internes.

Fig. 8. — La corrosion, dans une solution à 5 % HCl, des fontes grises et à graphite nodulaire, laminées. Recuit à 600°C pendant 3 h pour annuler les tensions internes.

Fig. 9. — La corrosion, dans une solution à 5% HCl, des fontes à graphite nodulaire laminées, en fonction du degré de réduction de la déformation plastique.

Fig. 10. — La corrosion, dans une solution à 5% NaCl, des fontes à graphite nodulaire laminées. Recuit à 250°C pendant 3 h.

Fig. 11. — La corrosion, dans une solution à 5% NaCl, des fontes grises et à graphite nodulaire laminées. Recuit à 250°C pendant 3 h.

BIBLIOGRAFIE

1. I. CORNEA, Studii şi cercetări de metalurgie, **I**, *1*, 37 (1956).
2. K. I. VASCENKO, L. SOFRONI, *Fonta cu grafit nodular*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1957, 320.
3. F. A. CHAMPION, *Corrosion Testing procedure*. Ed. Chapman-Hall, Londra, 1952.
4. F. L. LA QUE, Foundry Trade Journal **104**, *2174* (1958).
5. Н. Д. ТОМАШОВ, Теория Коррозии металлов. Металлургиздат, Москва, 1952, 117.

SUSCEPTIBILITATEA OȚELULUI DE CONSTRUCȚIE ALIAT CU MANGAN LA FRAGILITATEA REVERSIBILĂ DE REVENIRE ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE TRATAMENTULUI TERMIC

DE

N. DRĂGAN și B. ROTENSTEIN

Fragilitatea reversibilă de revenire este un fenomen constatat la oțeluri de construcție și care, practic, se manifestă prin reducerea uneori catastrofală a rezilienței oțelului revenit într-un domeniu critic de temperaturi, cu răcire ulterioară lentă.

Datorită consecințelor care rezultă din dezvoltarea acestui fenomen pentru practica tratamentului termic, cît și din cauza dificultăților de interpretare a particularităților sale cinetice și de schematizare a mecanismului după care se produc procesele ce generează alterarea oțelului, studiul fragilității reversibile de revenire a constituit obiectul unor numeroase lucrări.

Deși de la descoperirea fenomenului, în 1893, s-a acumulat un material extrem de bogat cu privire la influența diverșilor factori asupra susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire, abia în 1944. H. Jolivet și G. Vidal [1] au stabilit modul de apreciere a intensității de manifestare a acestui fenomen prin încercări în serie de reziliență la diferite temperaturi, iar în 1947, J. B. Cohen, A. Hurlich și M. Jacobson [2] au găsit procedeul de punere în evidență a microstructurii caracteristice a oțelului alterat cu o soluție de acid picric în apă sau în eter etilic.

În lucrarea [3] publicată în 1953 B. C. Woodfine introduce un criteriu mai justificat din punct de vedere fizic și mecanic și mai simplu, din punctul de vedere al utilizării sale, de apreciere a susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire.

Astfel, susceptibilitatea oţelului la fragilitatea reversibilă de revenire se apreciază cu diferenţa

$$\Delta t = t_2 - t_1,$$

în care t_2 este temperatura de trecere de la suprafaţa de rupere complet fibroasă, la cea intermediară, pentru oţelul susceptibilizat (răcit lent după revenire), iar t_1 este temperatura de trecere între aceleaşi aspecte ale suprafeţei de rupere a oţelului tenace (răcit rapid după revenire).

Cu cît oţelul este mai susceptibil la fragilitatea reversibilă în urma unui tratament, cu atît această diferenţă este mai mare.

Aprecierea gradului de susceptibilitate a oţelului la fragilitatea de revenire se poate efectua, cu o precizie mai redusă şi prin încercări de rezilienţă a epruvetelor tenace şi fragile, la o temperatură a încercării, la care aspectul suprafeţei de rupere este totdeauna acelaşi.

În acest caz, drept criteriu al susceptibilităţii se poate lua raportul

$$S = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100,$$

în care K_1 este rezilienţa oţelului adus în stare tenace, iar K_2 este rezilienţa oţelului fragil.

Studiul microscopic şi electronoscopic al oţelului adus în stare de fragilitate de revenire arată că ruperea, în acest caz, se produce după rosturile grăunţilor iniţiali de austenită (formaţi la austenitizarea prealabilă) şi că rolul proceselor care au loc la aceste rosturi este deosebit de important.

Precizarea metodelor de cercetare a fenomenului a dus atît la necesitatea reconsiderării influenţei diferiţilor factori (temperatura şi durata revenirii, viteza de răcire ulterioară, temperatura de austenitizare, influenţa elementelor de aliere etc.), cît şi la modificarea schemei mecanismului acestui fenomen.

În legătură cu mecanismul fenomenului s-au emis în decursul anilor numeroase ipoteze [2], [4], [5] ca :

a) transformări necunoscute ale fazelor existente (ferită şi cementită);

b) precipitarea unui compus din soluţia solidă α (cementită sau alte carburi, oxid de crom, nitruri, fosfuri);

c) descompunerea austenitei reziduale;

d) segregarea prin adsorbţie a unor elemente la limitele grăunţilor de austenită şi ferită.

Fenomenele de adsorbţie la limitele grăunţilor de austenită au atras în ultimul timp atenţia cercetătorilor. Astfel V. I. Arharov a emis pentru prima oară ipoteza adsorbţiei fosforului la limitele grăunţilor de austenită [6] şi a remarcat faptul că diferitele elemente pot atenua sau accentua intensitatea acestor fenomene [7]. Această ipoteză a fost emisă sub diferite variante şi de D. McLean şi L. Northcott [8] şi B. C. Woodfine [5].

Referitor la influența diferiților factori (elemente de aliere, procedeul de elaborare, parametri tratamentului termic) asupra susceptibilității oțelului la fragilitatea de revenire trebuie menționat că o serie întreagă de lucrări sînt reconsiderate, datorită utilizării unui criteriu dovedit ulterior necorespunzător, al încercărilor de rezilienţă la temperatura camerei.

În legătură cu influența manganului, element de aliere în oțelul care s-a cercetat, lucrări recente [9], [10] arată că manganul, în oțelul aliat numai cu acest element, mărește susceptibilitatea oțelului la fragilitatea reversibilă de revenire. În general, influența manganului asupra susceptibilității la fragilitatea de revenire s-a studiat mai mult pe oțeluri aliate cu mai multe elemente : Ni, Cr, Mo ș.a. Totdeauna manganul determină creșterea susceptibilității.

Influența parametrilor tratamentului termic a constituit obiectul unor numeroase cercetări. Se știe că oțelul devine susceptibil mai ales după călire și revenire cu răcire ulterioară lentă de la o temperatură inferioară temperaturii critice A_{r1}. Oțelul tenace după revenire poate fi adus în stare fragilă printr-o nouă revenire în domeniul critic de temperaturi și răcirea ulterioară lentă. Regenerarea oțelului adus în stare fragilă se poate efectua printr-o nouă revenire la temperatură înaltă cu răcire în apă. Menținerea izotermă la temperaturi sub A_{r1} duce, după unii cercetători [11], la ridicarea temperaturii de trecere. După H. Jolivet și R. Chouteau [12], regenerarea parțială poate fi obținută printr-o încălzire la o temperatură situată în domeniul critic a oțelului sensibilizat, prin prelungirea suficientă a duratei de menținere la această temperatură. Cercetări recente [13] arată că mărirea duratei de menținere la revenire în domeniul critic determină urcarea punctului de trecere a oțelului crom-nichel.

Determinarea influenței diferiților factori asupra susceptibilității la fragilitatea reversibilă de revenire necesită încă numeroase cercetări.

În cadrul lucrării de față, ne-am propus să studiem influența temperaturii de revenire și a duratei de menținere la această temperatură asupra susceptibilității oțelului aliat cu mangan la fragilitatea reversibilă de revenire.

MATERIALUL ȘI METODA CERCETĂRII

Ca material de cercetare ne-a servit oțelul de calitatea 36M17, cu următoarea compoziție chimică, % :

C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Cu	Al
0,35	1,66	0,037	0,033	0,31	urme	0,34	urme	urme

Oțelul a fost elaborat în condiții uzinale, într-un cuptor electric bazic, la uzinele „23 August", de unde s-au procurat bare cu secțiune hexa-

gonală cu diametrul de 25 mm. Din aceste bare s-au executat epruvete cu secţiune de 12 × 12 mm şi lungime de 55 mm, care au fost supuse tratamentului termic.

Toate epruvetele au fost supuse în prealabil normalizării de la 840–860°C, iar apoi ele au fost călite de la aceeaşi temperatură. Temperatura de austenitizare s-a ales în raport cu poziţia punctului A_{c3}, stabilită pe dilatograma arătată în figura 1. Durata austenitizării a fost de 15 min. Epruvetele supuse călirii s-au răcit în ulei.

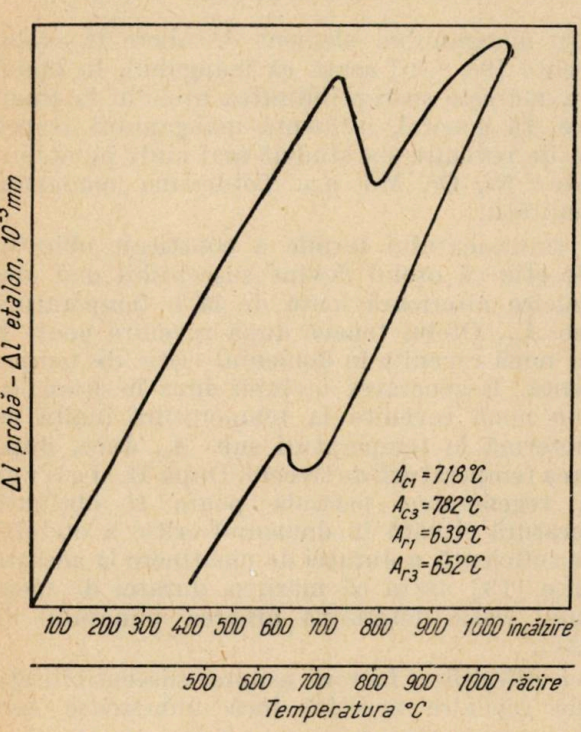


Fig. 1. — Dilatograma oţelului 36 M17

Revenirea epruvetelor s-a efectuat într-un cuptor cu mufă, cu menţinerea temperaturii în limitele de ±10°C. Temperaturile de revenire au variat între 450 şi 700°C, din 50 în 50 grade, cu excepţia temperaturii de 650°C, la care nu s-a efectuat revenirea. La fiecare din aceste temperaturi, durata menţinerii a fost de 5 ; 50 ; 500 şi 5 000 min. După revenire, o jumătate din numărul epruvetelor au fost răcite în apă, iar cealaltă jumătate în cuptor.

După tratamentul termic sus-menţionat, epruvetele au fost rectificate la secţiunea cu dimensiunile de 10 × 10 mm, şi la mijlocul fiecărei epruvete s-a executat o crestătură, standardizată tip Mesnager cu raza de curbură a bazei sale de 1 mm.

Epruvetele au fost supuse la încercarea de rezilienţă, la un ciocan pendul cu energia disponibilă de 10 kgm. Încercările s-au efectuat la temperatura de —100°C, determinată cu ajutorul unor termoelemente diferenţiale de cupru-constantan. Doi conductori ai termoelementului au fost de cupru, iar al treilea, cel intermediar, de constantan. Diametrul conductorilor a fost de 1,35 mm.

Pe fiecare probă s-a aplicat prin sudare, cu o maşină de sudat în puncte, o sudură a termoelementului. Conductorii termoelementului au fost legaţi la un galvanometru de zero G (fig. 2) cu spot luminos exterior, cu sensibilitatea de 10^{-7} A/mm. Pe circuitul galvanometrului s-a introdus o rezistenţă R cu decade de 100 000 ohmi. O sudură a termoele-

mentului s-a introdus într-un vas Dewar t_1 în care se găsea gheață în curs de topire (0°C), iar a doua sudură într-un vas Dewar t_2 cu azot lichid (−196°C). Înainte de efectuarea fiecărei încercări, instalația era etalonată pentru ca la scala galvanometrului să avem totdeauna aceeași deviație a spotului luminos. După menținerea timp de 20 min în termostatul cu azot lichid, proba era scoasă cu ajutorul unui dispozitiv și așezată pe bacurile pendulului. Încercarea se efectua la atingerea temperaturii necesare.

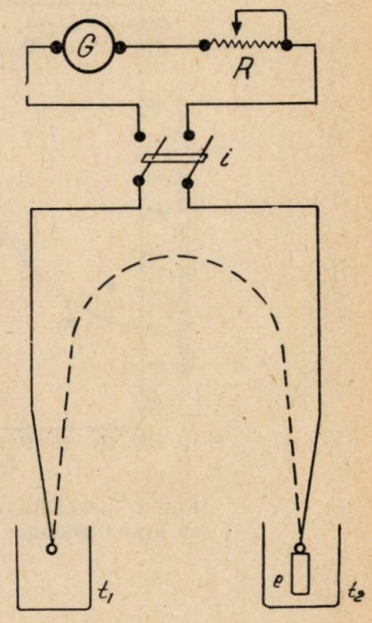


Fig. 2. — Schema instalației de măsură a temperaturii.

Temperatura de încercare s-a ales în urma unor experiențe speciale, prin care s-au determinat punctele de trecere de la suprafața de rupere cu aspect fibros la suprafața de rupere cu aspect mixt și de la aceasta la suprafața de rupere cu aspect grăunțos pentru epruvetele răcite în apă după revenirea de la 700°C. Pentru această serie de experiențe s-au utilizat epruvete cu crestătură nestandardizată, adîncimea crestăturii fiind de 2,5 mm.

Temperatura de încercare a celorlalte epruvete a fost inferioară temperaturii de trecere de la suprafața de rupere cu aspect mixt la cea cu aspect grăunțos, pentru a evita apariția variației aspectului suprafeței în funcție de tratamentul termic și pentru a folosi comparația dintre valorile rezilienței epruvetelor cu același aspect al suprafeței de rupere, drept criteriu de apreciere a susceptibilității oțelului la fragilitatea reversibilă.

Rezultatele experimentale și interpretarea lor

În figura 3 se arată variația aspectului suprafețelor de rupere ale epruvetelor încercate la diferite temperaturi, precum și a rezilienței în funcție de temperatura de încercare. Utilizînd criteriul de determinare a temperaturilor de trecere după aspectul suprafeței de rupere, se stabilește că temperatura superioară de trecere este de — 7°C, iar cea inferioară de — 71°C.

În intervalul de temperaturi dintre + 20° și — 91°C, cea mai joasă temperatură de încercare, reziliența variază de la 12,70 kgm/cm² la 7,33 kgm/cm², ceea ce arată că oțelul studiat are rezistența la șoc foarte ridicată la temperaturi destul de joase.

Coborîrea temperaturii de încercare determină dezvoltarea tot mai mare a porţiunii de ruptură cu aspect grăunţos, ceea ce se observă în fractografiile din figura 4.

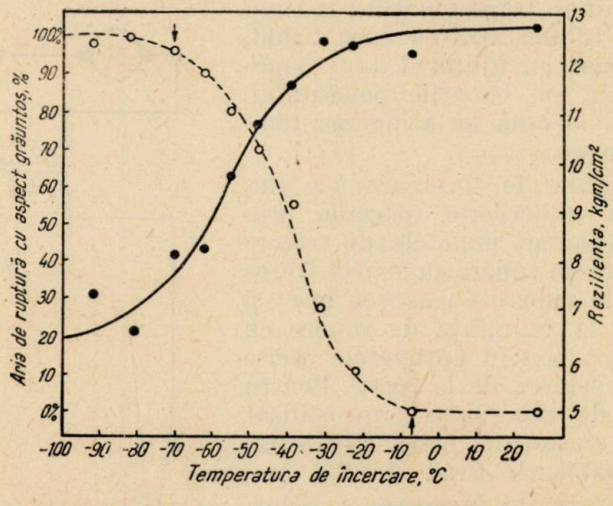


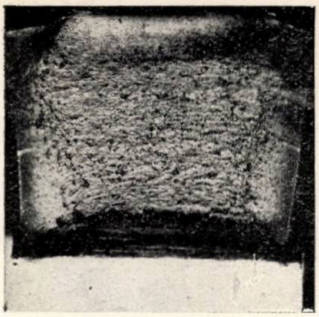
Fig. 3. — Variaţia rezilienţei (linie plină) şi ariei de ruptură cu aspect grăunţos (linie punctată) în funcţie de temperatura de încercare.

În tabelele 1 şi 2 se dau date cu privire la variaţia rezilienţei şi a durităţii epruvetelor revenite la temperaturi diferite, cu durate diferite de menţinere şi cu răcirea ulterioară a lor în apă şi cuptor.

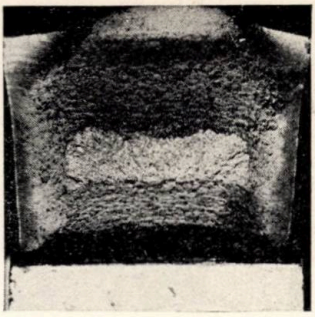
Tabela 1

Variaţia rezilienţei (în kgm/cm²) în funcţie de temperatura de revenire, durata menţinerii şi mediul de răcire.

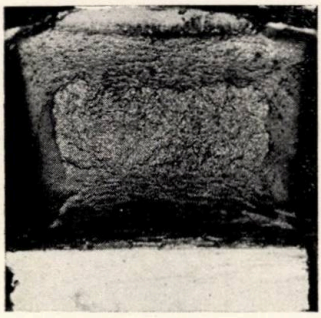
Durata menţinerii, min	5 000		500		50		5	
Mediu de răcire / Temp. de revenire, °C	apă	cuptor	apă	cuptor	apă	cuptor	apă	cuptor
700	—	—	8,50	6,99	9,36	5,82	—	7,91
600	8,49	6,96	6,54	5,78	6,15	5,19	6,35	6,98
550	7,53	6,88	6,16	5,44	6,27	5,36	6,07	6,59
500	5,33	6,04	6,22	5,79	6,89	5,76	5,93	5,96
450	5,48	4,65	6,00	5,55	6,51	5,86	4,26	6,32



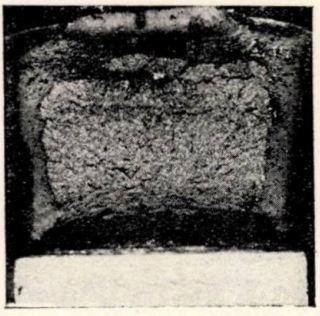
a) — 7°C,0% ruptură grăunţoasă;



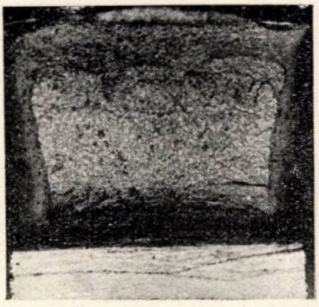
b) —22°C,12% ruptură grăunţoasă;



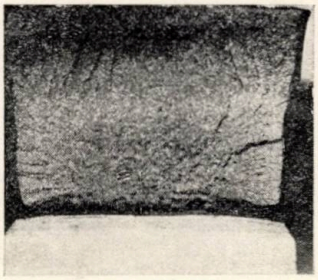
c) — 30,5°C, 27% ruptură grăunţoasă;



d) —38°C, 55% ruptură grăunţoasă;



e) — 47°C, 69% ruptură grăunţoasă;



f) —91°C, 100% ruptură grăunţoasă.

Fig. 4. — Fractografii ale epruvetelor de rezilienţă încercate la diferite temperaturi. × 4.

Tabela 2

Variația durității (H_{Rc}) în funcție de temperatura de revenire, durata menținerii și mediul de răcire

Durata menținerii, min	5 000		500		50		5	
Temp. de revenire, °C / Mediu de răcire	apă	cuptor	apă	cuptor	apă	cuptor	apă	cuptor
700	—	—	19,9	13,6	23,1	18,5	27,8	20,6
600	16,2	15,0	24,5	23,5	30,2	30,0	36,5	33,8
550	22,7	21,95	29,15	26,8	33,1	31,6	37,7	33,9
500	28,75	26,7	30,6	30,1	33,8	32,8	38,3	37,2
450	31,45	29,8	36,5	36,0	40,15	39,8	45,5	37,7

După revenirea cu durata de menținere de 5 min (fig. 5), reziliența epruvetelor răcite în cuptor scade cu creșterea temperaturii de revenire, marcînd un minim în jurul temperaturii de 500°C, după care ea crește

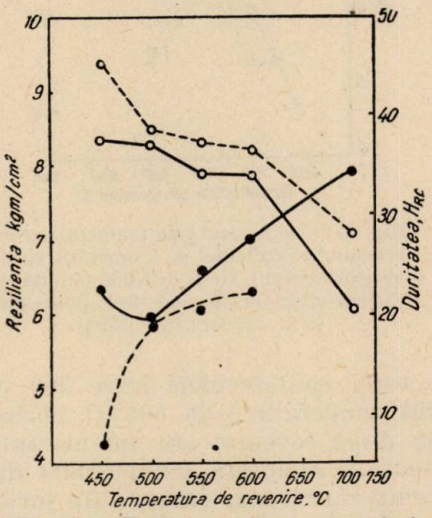


Fig. 5. — Variația rezilienței și a durității epruvetelor revenite timp de 5 minute cu răcire ulterioară în apă (linie punctată) și în cuptor (linie plină), în funcție de temperatura de revenire.

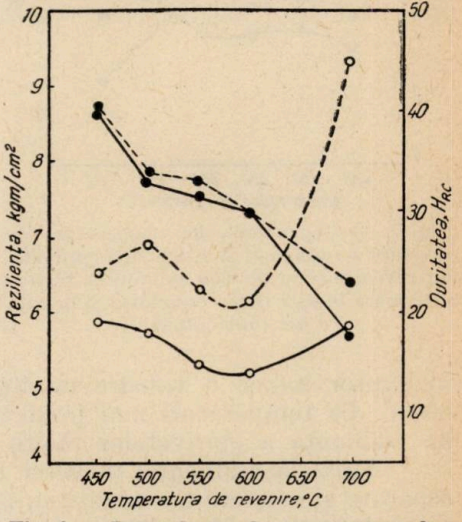


Fig. 6. — Dependența de temperatura de revenire a rezilienței și a durității epruvetelor revenite timp de 50 minute, cu răcirea ulterioară în apă (linie punctată) și în cuptor (linie plină).

continuu cu creșterea acestei temperaturi. Reziliența epruvetelor răcite în apă crește o dată cu ridicarea temperaturii de revenire, creșterea ei fiind mai intensă în domeniul 450—500°C. De remarcat faptul că, spre deosebire de celelalte durate de menținere la revenire, pentru durata de menținere de 5 min valorile rezilienței epruvetelor răcite în apă sînt mai mici decît a epruvetelor răcite în cuptor. Acest lucru se datorește faptului că în acest interval de timp, relativ scurt, procesele de revenire nu se

desfăşoară în întregime, în timp ce pentru epruvetele răcite în cuptor ele continuă un oarecare timp şi în decursul răcirii.

Duritatea se modifică în sens opus variaţiei rezilienţei, scăderea ei fiind intensă în intervalul dintre 600 şi 700°C.

Mărirea duratei de menţinere la 50 min nu aduce nimic nou în ceea ce priveşte caracterul variaţiei durităţii cu creşterea temperaturii (fig. 6), însă curbele de rezilienţă a epruvetelor răcite atît în apă cît şi

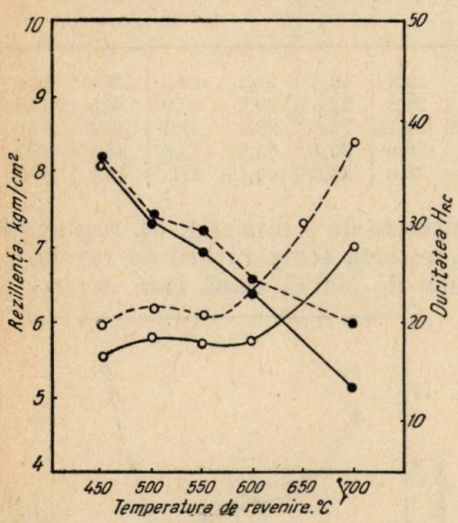


Fig. 7. — Dependenţa de temperatura de revenire a rezilienţei şi a durităţii epruvetelor revenite timp de 500 minute cu răcirea ulterioară în apă (linie punctată) şi în cuptor (linie plină).

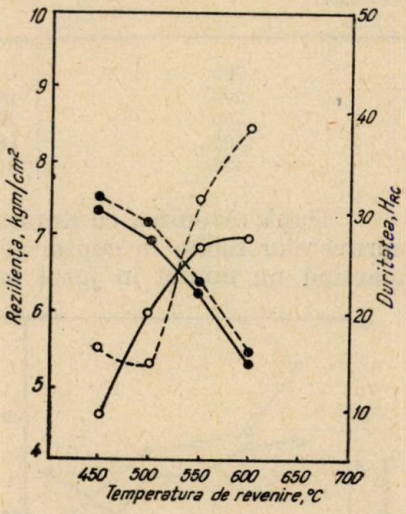


Fig. 8. — Dependenţa de temperatura de revenire a rezilienţei şi a durităţii epruvetelor revenite timp de 5 000 minute cu răcirea ulterioară în apă (linie punctată) şi în cuptor (linie plină).

în cuptor indică o valoare minimă a acestei caracteristici între 500 şi 600°C. La temperaturi mai joase (în jurul temperaturii de 500°C), curba de rezilienţă a epruvetelor răcite în apă după revenire are un maxim.

Variaţia rezilienţei în acest mod poate fi atribuită fenomenelor de separare şi creştere a cementitei, iar la temperaturi mai ridicate (în jurul temperaturii de 550—600°C), fenomenelor de precipitare a ei la rosturile grăunţilor de ferită.

După menţinerea la temperatura de revenire timp de 500 min (fig. 7), variaţia rezilienţei la temperaturi joase este aproape liniară, ea crescînd repede între 600 şi 700°C. Deci se observă că prelungirea duratei de menţinere duce la extinderea domeniului de temperaturi în care, probabil, datorită unor fenomene de precipitare, rezilienţa se menţine joasă.

Extinderea duratei de menţinere la diferite temperaturi de revenire pînă la 5 000 min conduce la creşterea rapidă a rezilienţei şi invers la descreşterea durităţii (fig. 8). De remarcat faptul că pînă la 500°C, după revenirea cu răcirea ulterioară în apă, rezilienţa se menţine aproape constantă şi la un nivel coborît.

Diagramele reprezentînd variaţia caracteristicilor menţionate determinate după revenirea la diferite temperaturi în funcţie de timpul

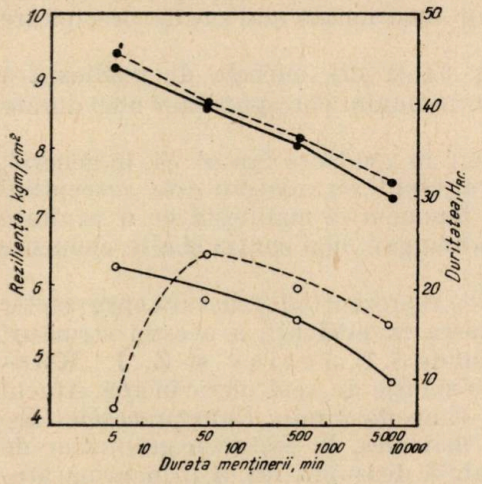


Fig. 9. — Dependenţa de durata de menţinere a rezilienţei şi a durităţii epruvetelor revenite la 450°C, cu răcirea ulterioară în apă (linie punctată) şi în cuptor (linie plină).

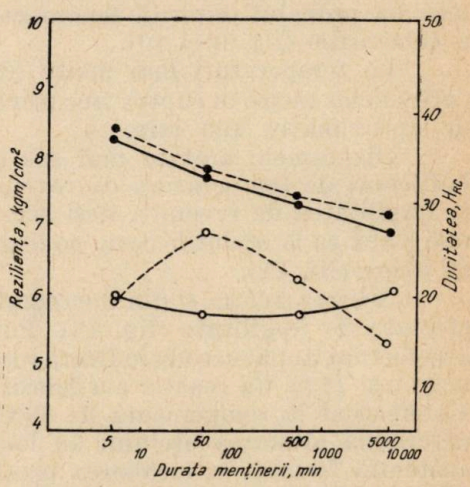


Fig. 10. — Dependenţa de durata de menţinere a rezilienţei şi a durităţii epruvetelor revenite la 500°C, cu răcirea ulterioară în apă (linie punctată) şi în cuptor (linie plină).

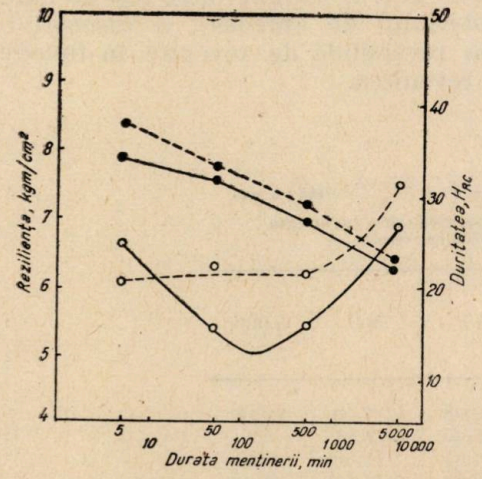


Fig. 11. — Dependenţa de durata de menţinere a rezilienţei şi a durităţii epruvetelor revenite la 550°C cu răcirea ulterioară în apă (linie punctată) şi în cuptor (linie plină).

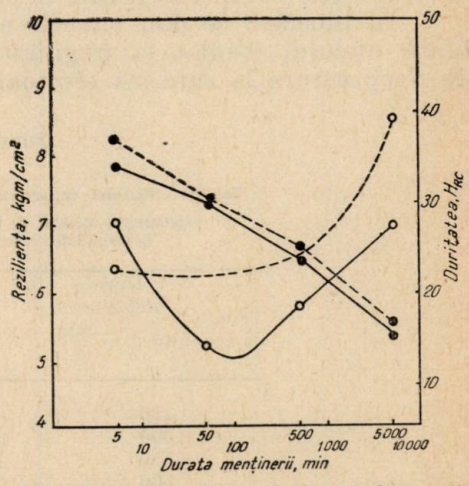


Fig. 12. — Dependenţa de durata de menţinere a rezilienţei şi a durităţii epruvetelor revenite la 600°C cu răcirea ulterioară în apă (linie punctată) şi în cuptor (linie plină).

de menţinere (fig. 9—12) pune în evidenţă faptul, firesc de altfel, că duritatea descreşte cu creşterea duratei de menţinere.

În ceea ce priveşte rezilienţa, în cazul temperaturilor joase de revenire (450—500°C), se observă că după ce aceasta trece printr-o valoare maximă, ea tinde, cu prelungirea duratei de revenire, spre o valoare minimă probabil datorită fenomenelor menţionate mai sus de precipitare a cementitei (fig. 9 şi 10).

La temperaturi mai înalte (fig. 11 şi 12), curbele de rezilienţă a epruvetelor răcite în cuptor trec printr-un minim corespunzător unei durate de aproximativ 100 min.

Diagramele arătate mai sus pun în evidenţă faptul că, în general, indiferent de temperatura de revenire, oţelul cu mangan este susceptibil la fragilitatea de revenire, deşi acest fenomen se manifestă cu o acuitate mai slabă ca la oţelurile care, pe lîngă mangan, mai conţin şi alte elemente de aliere (Ni, Cr).

Aceasta reiese şi din micrografiile reprezentînd structura epruvetelor afectate de fragilitate (fig. 13). Punerea în evidenţă a acestei structuri s-a efectuat după metoda indicată recent de S. F. Juriev şi Z. I. Kusniţina [14]. Ca reactiv s-a folosit o soluţie de acid picric în apă. Atacul s-a efectuat la temperatura de 50°C, timp de 2 min. Cum procesele care determină alterarea oţelului au loc, mai ales, la rosturile grăunţilor de austenită formaţi la încălzirea prealabilă deasupra lui A_{c3}, în urma atacului, rosturile acestor grăunţi apar mult mai evident în proba susceptibilizată.

Interesant este faptul că, indiferent de temperatura de revenire, oţelul nu devine susceptibil decît după o oarecare perioadă de menţinere la temperatura respectivă, care în cazul nostru, variază între 5 şi 20 min.

În tabela 3 se dau valorile criteriului de apreciere a susceptibilităţii oţelului studiat la fragilitatea reversibilă de revenire în funcţie de temperatura la care s-a efectuat revenirea.

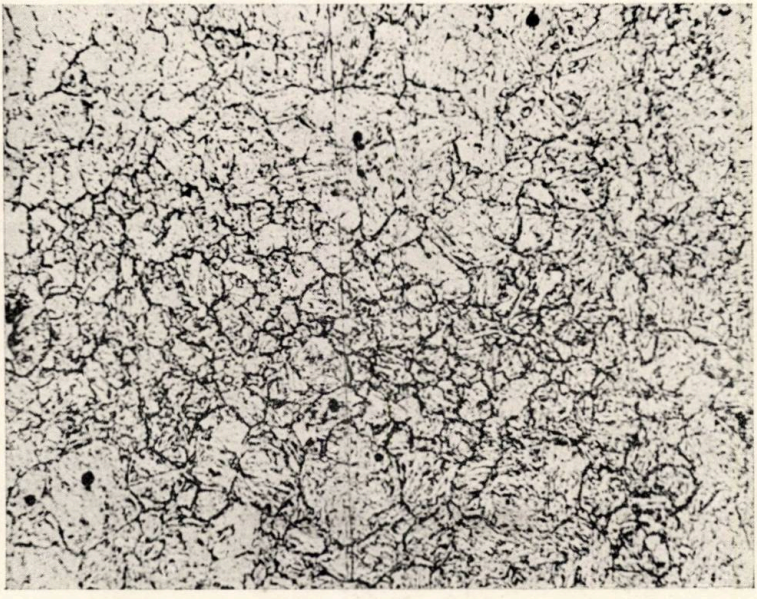
Tabela 3

Valorile criteriului de apreciere $\left(s = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100\right)$ a susceptibilităţii oţelului de construcţie aliat cu mangan la fragilitatea reversibilă de revenire, %

Temp. de revenire, °C \ Durata menţinerii, min	50	500	5 000
450	9,98	7,50	15,15
500	16,40	6,91	<0
550	14,51	11,69	8,63
600	15,60	11,62	16,14
700	37,82	17,76	—

Această tabelă ne oferă posibilitatea să facem unele observaţii cu privire la dezvoltarea fenomenului de fragilizare. După menţinerea la revenire timp de 50 min, susceptibilitatea oţelului de construcţie aliat cu mangan se manifestă chiar de la temperatura de 450°C şi atinge o

a) răcire ulterioară în apă;



b) răcire ulterioară în cuptor.

Fig. 13. — Micrografiile probelor revenite la 600°C, timp de 50 min. Atac cu soluţie de acid picric în apă, la 50°C timp de 2 min × 200.

valoare relativ maximă la 500°C. Între 550 și 600°C susceptibilitatea se reduce într-o oarecare măsură, pentru ca ulterior ea să crească în mod apreciabil.

După o menținere de 500 min, susceptibilitatea epruvetelor revenite la temperaturile de 450 și 500°C este destul de mică. Ea crește însă cu creșterea temperaturii de revenire ajungînd ca la temperatura de 700°C să aibă o valoare deosebit de mare.

Susceptibilitatea oțelului la fragilitatea de revenire, după revenirea cu durata de menținere de 5 000 min nu se manifestă în jurul temperaturii de 500°C, în schimb ea este sensibilă la 450°C și crește între 550 și 600°C.

Considerînd variația susceptibilității oțelului aliat cu mangan în funcție de durata revenirii, din tabela 3 reiese că mărirea duratei de menținere la temperaturi cuprinse între 450 și 700°C influențează în mod diferit susceptibilitatea oțelului la fragilitatea reversibilă.

După revenirea în domeniul 500—550°C și la temperatura de 700°C, mărirea duratei de menținere duce la atenuarea susceptibilității la fragilitatea reversibilă de revenire a oțelului cu mangan.

Prelungirea duratei de menținere la 450°C duce dimpotrivă la accentuarea susceptibilității.

CONCLUZII

Din cele expuse mai sus se pot stabili următoarele :

1. Oțelul de construcție aliat cu mangan este susceptibil la fragilitatea reversibilă de revenire, deși acest fenomen se manifestă într-o măsură relativ redusă.

2. Procesele care determină susceptibilitatea oțelului nu se produc imediat ce metalul se află la o temperatură din domeniul critic, ci după o perioadă oarecare de timp.

3. Prelungirea duratei de menținere la revenirea în domeniul 500 — — 550°C și la 700°C duce la atenuarea susceptibilității la fragilitatea reversibilă. Prelungirea acestei durate de revenire la 450°C influențează în sens opus acest fenomen.

4. Încercările efectuate la temperaturi joase (— 100°C) ne arată că reziliența oțelului aliat cu mangan se caracterizează după călire și revenire prin valori deosebit de ridicate.

СКЛОННОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОЙ МАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ К ОБРАТИМОЙ ОТПУСКНОЙ ХРУПКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе исследуется склонность стали с 0,35% С и 1,66% Мп к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от условий термообработки (температура отпуска, продолжительность выдерж-

ки при отпуске и скорость охлаждения). С этой целью, закаленные от 840—860° образцы подвергаются отпуску при температурах 450, 500, 550, 600 и 700° с продолжительностью выдержки при каждой из этих температур 5, 50, 500 и 5 000 минут. Каждая серия подтвергшихся термической обработке по одному из вышеуказанных вариантов образцов была исследована 1) после отпуска с последующим медленным охлаждением и 2) после отпуска с последующим быстрым охлаждением.

В качестве критерия при оценке склонности стали послужило сравнение значений ударной вязкости образцов, подвергнутых различной термообработке. Для исследуемой стали ударная вязкость определялась при температуре — 100°, то есть ниже точки перехода от поверхности излома смешанного вида к зернистому излому.

Сделанные на основании проведенных экспериментов выводы показывают, что исследованная сталь, характеризующаяся весьма повышенной вязкостью при очень низких температурах, чувствительна к обратимой отпускной хрупкости, несмотря на то, что это проявляется в относительно небольшой степени. Склонность стали возрастает в случаях отпуска при температуре выше 600°.

Продолжительность выдержки при температурах в интервале от 450 до 700° влияет различно. Повышение продолжительности выдержки при отпуске в области 500—550° и при 700° приводит к понижению склонности к обратимой отпускной хрупкости, в то время как продление выдержки при 450° усиляет склонность стали.

ОБЪЯСНЕНИЯ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Дилатограмма стали 36М17.

Рис. 2. — Схема установки для измерения температуры.

Рис. 3. — Изменение вязкости (непрерывная линия) и площади зернистого излома (пунктирная линия) в зависимости от температуры испытания.

Рис. 4. — Фрактографии образцов вязкости, испытанных при различных температурах. *a* — 7°, 0 % зернистого излома; *b* — 22, 12 % зернистого излома; *c* — 30,5°, 27 % зернистого излома; *d* — 38°, 55 % зернистого излома; *e* — 47°, 69 % зернистого излома; *f* — 91°, 100 % зернистого излома. х 4.

Рис. 5. — Изменение ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных в течение 5 минут с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от температуры отпуска.

Рис. 6. — Зависимость ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных в течение 50 минут, с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от температуры отпуска.

Рис. 7.—Зависимость ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных в течение 500 минут, с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от температуры отпуска.

Рис. 8. — Зависимость ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных в течение 5000 минут, с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от температуры отпуска.

Рис. 9. — Зависимость ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных при 450° с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от продолжительности выдержки.

Рис. 10. — Зависимость ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных при 500°, с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от продолжительности выдержки.

Рис. 11. — Зависимость ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных при 550° с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от продолжительности выдержки.

Рис. 12. — Зависимость ударной вязкости и твердости образцов, отпущенных при 600°, с последующим охлаждением в воде (пунктир) и в печи (сплошная линия), от продолжительности выдержки.

Рис. 13. — Микроструктура образцов, отпущенных при 600° в течение 50 мин. Травление водным раствором пикриновой кислоты при 50° в течение 2 мин. *a* — последующее охлаждение в воде; *b* — последующее охлаждение в печи. × 100.

SUSCEPTIBILITÉ DE L'ACIER DE CONSTRUCTION ALLIÉ AU MANGANÈSE, À LA FRAGILITÉ RÉVERSIBLE DE REVENU, EN FONCTION DES CONDITIONS DU TRAITEMENT THERMIQUE

RÉSUMÉ

Dans ce travail, on a étudié la susceptibilité d'un acier à 0,35% C et 1,66% Mn, à la fragilité réversible de revenu, en fonction des conditions du traitement thermique — température de revenu, durée de maintien et vitesse de refroidissement. A ces fins, les échantillons trempés de 840 à 860°C ont été revenus aux températures de 450, 500, 550, 600, et 700°C et, pour chacune de ces températures, pendant 5, 50, 500 et 5 000 min. Chaque série d'échantillons, soumis au traitement thermique suivant l'une des variantes mentionnées ci-dessus, a été étudiée comme suit : 1. après revenu à refroidissement lent ; 2. après revenu à refroidissement rapide.

On a pris comme critérium, pour apprécier la susceptibilité de l'acier, la comparaison entre les valeurs de la résilience des éprouvettes soumises à des traitements thermiques divers. La résilience a été déterminée à —100°C, c'est-à-dire au-dessous de la température du point où la surface de rupture de l'acier soumis à l'étude passe de l'aspect mixte à l'aspect granuleux.

Les conclusions tirées des recherches effectuées montrent que l'acier étudié, caractérisé par une résilience particulièrement élevée aux basses températures, est susceptible à la fragilité reversible de revenu, bien que le phénomène ne se manifeste qu'assez faiblement. La susceptibilité de l'acier est plus accentuée dans les cas où le revenu a été fait à des températures de plus de 600°C.

La prolongation de la durée de maintien au revenu se manifeste de façon différente dans le domaine de 450—700°C. La prolongation de la durée de maintien au revenu à des températures de 500 à 550°C et à 700°C provoque l'atténuation de la susceptibilité à la fragilité de revenu, tandis que la prolongation de cette durée à 450°C augmente la susceptibilité de l'acier.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Courbe dilatométrique de l'acier 36M17.

Fig. 2. — Schéma de l'installation pour la mesure de la température.

Fig. 3. — Variation de la résilience (trait plein) et de la surface de rupture à aspect granuleux (pointillé) en fonction de la température d'essai.

Fig. 4. — Photographie des fractures des éprouvettes de résilience, essayées à diverses températures ; 4×. *a*) —7°C, 0% de rupture granuleuse ; *b*) —22°C, 12% de rupture granuleuse ; *c*) —30,5°C, 27% de rupture granuleuse ; *d*) —38°C, 55% de rupture granuleuse ; *e*) —47°C, 69% de rupture granuleuse ; *f*) —91°C, 100% de rupture granuleuse.

Fig. 5. — Variation en fonction de la température de revenu, de la résilience et de la dureté des éprouvettes revenues pendant 5 min., puis refroidies dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 6. — Variation, en fonction de la température de revenu de la résilience, et de la dureté des éprouvettes revenues pendant 50 min., puis refroidies dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 7. — Variation, en fonction de la température de revenu, de la résilience et de la dureté des éprouvettes revenues pendant 500 minutes puis refroidies dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 8. — Variation, en fonction de la température de revenu, de la résilience et de la dureté des éprouvettes revenues pendant 5 000 minutes et refroidies ensuite dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 9. — Variation, en fonction de la durée de maintien, de la résilience et de la dureté des éprouvettes revenues à 450°C et refroidies ensuite dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 10. — Variation, en fonction de la durée de maintien, de la résilience et de la dureté des éprouvettes revenues à 500°C et refroidies ensuite dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 11. — Variation, en fonction de la durée de maintien, de la résilience et de la dureté des éprouvettes revenues à 550°C et refroidies ensuite dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 12. — Variation, en fonction de la durée de maintien, de la résilience et de la dureté des éprouvettes revenues à 600°C et refroidies ensuite dans l'eau (pointillé) et au four (trait plein).

Fig. 13. — Microphotographies des échantillons revenus à 600°C pendant 50 minutes. Attaque à une solution d'acide picrique dans l'eau, à 50°C, pendant 2 minutes ; *a*) refroidissement ultérieur dans l'eau ; *b*) refroidissement ultérieur au four ; 200×.

BIBLIOGRAFIE

1. H. JOLIVET, G. VIDAL, Revue de Métallurgie, **41**, 387—388 şi 403 (1944).
2. J. B. COHEN, A. HURLICH, M. JACOBSON, T.A.S.M., **39** 109—136 (1947).
3. B. C. WOODFINE, Journal of the Iron and Steel Institute, **173**, *3*, 240—255 (1953).
4. Г. В. КУРДЮМОВ, Р. И. ЕНТИН, Отпускная хрупкость сталей. Металлургиздат. 1944.
5. B. C. WOODFINE, Journal of the Iron and Steel Institute, **173** *3*, 229—240 (1953).
6. В. И. АРХАРОВ, ДАН. СССР, **50**, 293 (1945).
7. — Физика металлов и металловедение II. (*1945*).
8. D. MC LEAN, L. NORTHCOTT, Journal of the Iron and Steel Institute, **164**, *1*, 57—65 (1950).
9. A. P. TABER, J. F. THORLIN, T.A.S.M., **42**, 1033—1065 (1950).
10. P. PREECE, R. D. CARTER, Journal of the Iron and Steel Institute, **IV**, 389 (1953).
11. J. F. LIBSCH, A. E. PAWERS, G. BHOT, T.A.S.M., **44**, 1058 (1952).
12. H. JOLIVET, R. CHOUTEAU, Revue de métallurgie, *1*, 14—24 (1943).
13. L. D. JAFFE, D. C. BUFFUM, Journal of Metals, Trans. A.I.M.E., U.S.A., **IX**, 816 (1957).
14. С. Ф. ЮРЬЕВ, З. И. КУСНИЩИНА, Физика металлов и металловедение. **3**, *2*, 282-291 (1956).

STUDIUL MECANISMULUI ŞI CINETICII OXIDĂRII SULFURII DE ZINC

DE

AL. LUPU, L. GRIGORIU şi S. RADU

Procesul oxidării sulfurilor metalelor neferoase grele a fost studiat pînă în prezent de foarte mulţi cercetători; cu toate acestea mecanismul şi cinetica procesului nu sînt complet lămurite nici pînă azi.

Există două teorii mai importante asupra modului de desfăşurare a procesului: teoria sulfatizării şi teoria oxidării.

Teoria sulfatizării presupune că oxidarea sulfurilor se petrece prin formarea, ca produs primar, a sulfatului, oxidul fiind produsul secundar, care se formează prin disocierea ulterioară a acestuia. După această teorie oxidarea sulfurilor are loc în modul următor:

$$MeS + 2O_2 = MeSO_4 \qquad (1)$$
$$MeSO_4 = MeO + SO_3 \qquad (2)$$
$$SO_3 = SO_2 + 1/2\ O_2 \qquad (3)$$
$$MeO + SO_3 = MeSO_4 \qquad (4)$$

Deci oxidul rezultat prin disocierea termică (2) a sulfatului (produs primar), în anumite condiţii care determină existenţa SO_3 (3) în atmosfera cuptorului, se poate sulfatiza din nou conform reacţiei (4).

După teoria oxidării, ca produs primar al procesului se obţine direct oxidul, reacţiile de formare a sulfatului fiind de ordin secundar. Procesul se desfăşoară în acest caz conform reacţiilor

$$MeS + 1{,}5\ O_2 = MeO + SO_2 \qquad (1')$$
$$SO_2 + 0{,}5\ O_2 = SO_3 \qquad (2')$$
$$MeO + SO_3 = MeSO_4 \qquad (3')$$
$$MeS + 2O_2 = MeSO_4 \qquad (4')$$

Sulfatul apare astfel ca produs secundar în urma creării condiţiilor care permit desfăşurarea reacţiilor (3') şi (4').

Despre formarea sulfaţilor ca produs primar al oxidării există comunicări încă din anul 1872 (citat după [1]). V. A. V a n i u k o v [2] în 1916, I. T h o m p s o n şi G. T i l l i n g [3] în 1924, adoptă aceeaşi teorie.- A. D o r s e y [4], V. T a f e l [5] prin lucrările lor, combat teoria sulfatizării aducînd noi elemente în favoarea teoriei oxidării. Aceşti autori neagă formarea ca produs primar a sulfaţilor, unii bazîndu-se pe faptul că prin descompunerea sulfaţilor se obţine MeO şi SO_3 şi nu MeS şi O_4, alţii pentru faptul că în experienţe desfăşurate în condiţii identice au obţinut cantităţi mai mari de sulfat în prezenţa oxidului de fier decît în absenţa lui, întrucît oxidul de fier catalizează reacţia de oxidare a SO_2 la SO_3; influenţa lui asupra formării sulfatului este explicată de ei pe baza reacţiei

$$MeO + SO_3 = MeSO_4$$

infirmînd în acest mod teoria sulfatizării. După V. T a f e l procesul oxidării sulfurilor are loc conform reacţiilor

$$\begin{aligned}
MeS + {}^1/_2\ O_2 &= MeO + S && (1'')\\
S + O_2 &= SO_2 && (2'')\\
MeS + O_2 &= Me + SO_2 && (3'')\\
Me + {}^1/_2\ O_2 &= MeO && (4'')\\
\hline
2MeS + 3O_2 &= 2MeO + 2SO_2 && (5'')
\end{aligned}$$

şi deci, susţinînd teoria oxidării, autorul consideră reacţia (5'') (respectiv (1')) ca suma reacţiilor de mai sus.

În acelaşi timp, el consideră că are loc şi disocierea sulfurilor urmată de oxidarea metalului rezultat

$$\begin{aligned}
2MeS &= 2Me + 2S\\
2Me + O_2 &= 2MeO\\
2S + 2O_2 &= 2SO_2
\end{aligned}$$

teorie analoagă aceleia a academicianului A. A. B a i k o v [6] cu privire la mecanismul reducerii oxizilor prin disocierea lor iniţială în metal şi oxigen.

V. I. S m i r n o v [7] consideră că teoria adsorbţiei autocatalitice a reducerii oxizilor elaborată de G. I. C i u f a r o v [8] se poate extinde şi asupra oxidării sulfurilor, deoarece reacţiile ce au loc sînt tot reacţii topochimice (zonale), în care are loc distrugerea reţelei cristaline vechi şi formarea în urma reacţiei a unei noi reţele. În acest caz procesul oxidării se petrece în modul următor:

1) Adsorbţia oxigenului molecular pe suprafaţa sulfurilor şi disocierea în oxigen atomic;

2) Difuzarea oxigenului în reţeaua cristalină a sulfurii;

3) Formarea sulfaţilor primari;

4) Acţiunea produsului format — sulfatul — asupra sulfurii rămase netransformată;

5) În funcţie de temperatură şi compoziţia gazelor din cuptor, se formează sulfatul secundar prin reacţia chimică dintre stratul superficial de oxid şi gaze.

Procesul chimic al oxidării este considerat de autor că se desfăşoară în modul următor

$$MeS + 2O_2 = MeSO_4 \qquad (1''')$$
$$3MeSO_4 + MeS = 4MeO + 4SO_2 \qquad (2''')$$

putînd avea loc şi reacţiile

$$MeSO_4 = MeO + SO_3$$
$$SO_3 = SO_2 + 1/2\ O_2$$
$$MeO + SO_2 + 1/2\ O_2 = MeSO_4$$

Reacţia (1''') fiind ireversibilă şi cea mai înceată va determina şi viteza procesului.

Trebuie să subliniem faptul, că o comparaţie a rezultatelor experimentale obţinute de diferiţi cercetători, ale căror teorii asupra mecanismului oxidării sulfurilor au fost expuse mai sus, nu se poate face, deoarece ele au fost desfăşurate în condiţii diferite (materia primă, presiunea, temperatura, compoziţia şi viteza gazelor etc.).

De altfel, pentru un studiu complet al fenomenelor, este nevoie şi de cunoaşterea cineticii reacţiilor. În general, experienţele de care am vorbit pînă acum nu dau nici un indiciu din acest punct de vedere; ele au fost executate în condiţiile de echilibru şi produsele nestabile ale reacţiilor intermediare, care s-au desfăşurat pînă la stabilirea echilibrului, nemaigăsindu-se în proba obţinută după prăjire nu au putut fi luate în considerare.

Între anii 1949—1953 D. M. C i j i k o v şi colaboratorii săi [9], [10], [11] studiind mecanismul şi cinetica oxidării sulfurilor de plumb, cupru şi cadmiu, au cercetat pe bază de analiză fazică variaţia compoziţiei produselor reacţiilor în decursul experienţelor în funcţie de temperatură, concentraţia O_2 în gaze şi durata procesului.

În acelaşi timp, ei au făcut şi un calcul termodinamic determinînd valoarea energiei libere ΔF^0 şi a constantei de echilibru ($\log K_p$) pentru reacţiile ce ar putea avea loc.

Pe baza rezultatelor experimentale s-a stabilit următorul mecanism al oxidării sulfurilor:

1) Primul produs al oxidării este sulfatul

$$MeS + 2O_2 = MeSO_4 \qquad (1^{IV})$$

2) Sulfatul reacţionează cu sulfura rămasă neoxidată

$$MeSO_4 + MeS = 2Me + 2SO_2 \qquad (2^{IV})$$

3) Metalul se oxidează

$$Me + 1/2\ O_2 = MeO \qquad (3^{IV})$$

În acelaşi timp mai pot avea loc şi reacţiile

$$3Me + SO_2 = MeS + 2MeO \qquad (4^{IV})$$
$$MeSO_4 = MeO + SO_3 \qquad (5^{IV})$$

însă viteza reacţiei (2^{IV}) este cu mult mai mare ca a reacţiei (5^{IV}).

Oxizii metalici, deşi sînt produşii cei mai stabili, pot totuşi în anumite condiţii să reacţioneze cu sulfura rămasă netransformată

$$2MeO + MeS = 3Me + SO_2 \qquad (6)$$

Experienţele efectuate cu amestecuri de sulfuri-sulfaţi şi sulfuri-oxizi în curent de azot purificat au arătat că viteza reacţiei (2^{IV}) este cu mult mai mare ca a reacţiei (6).

Mecanismul oxidării este acelaşi pentru toate sulfurile, totuşi în funcţie de proprietăţile fizice şi chimice ale metalelor şi compuşilor lor, pot apărea deosebiri în ceea ce priveşte raportul produselor solide obţinute.

Prin analogie cu rezultatul experienţelor diferiţilor cercetători asupra prăjirii unor sulfuri ca cele de plumb, cupru şi cadmiu, V á r h e g y G y ö z ö [12] consideră că şi în cazul oxidării ZnS produsul primar al reacţiei este tot sulfatul, mecanismul procesului fiind următorul:

$$ZnS_{(solid)} + 2\ O_{2\,(gaz)} = ZnS_{(solid)} \cdot 2O_{2\,(ads)}$$

$$ZnS_{(solid)} \cdot 2\ O_{2\,(ads)} = ZnSO_{4\,(solid)}$$

$$ZnSO_{4(solid)} \overset{\text{disociere}}{\rightleftharpoons} ZnO_{(solid)} + SO_{3(gaz)}$$

$$SO_{3\,(gaz)} \overset{\text{disociere}}{\rightleftharpoons} SO_{2\,(gaz)} + 1/2\ O_{2\,(gaz)}$$

$$ZnS_{(solid)} + \frac{3}{2} O_{2(gaz)} = ZnO_{(solid)} + SO_{2\,(gaz)}$$

Datele din literatură prezentate mai sus confirmă afirmaţia făcută de noi încă de la început, şi anume, că deşi prăjirea sulfurilor şi-a găsit o largă aplicabilitate pe scară industrială, totuşi nici pînă astăzi nu există o părere unică asupra mecanismului procesului.

Considerăm că teoria oxidării nu este suficient fondată şi în nici un caz ea nu poate explica cauza diferitelor temperaturi de aprindere a sulfurilor.

Unii adepţi ai teoriei oxidării presupun că la oxidarea sulfurilor are loc mai întîi disocierea lor

$$2MeS \rightleftharpoons 2\,Me + 2\,S$$

iar apoi moleculele (sau atomii) de metal şi sulf intră în reacţie cu O_2 din atmosferă.

În acest fel, eiconsideră că tensiunea de disociere diferită a sulfurilor este şi cauza diferitelor temperaturi de aprindere a lor. Studiul făcut în cadrul filialei din Urali a Academiei U.R.S.S. în legătură cu teoria analoagă a reducerii în două trepte — disocierea oxizilor şi reacţia oxigenului cu reducătorul — au arătat că ea nu oglindeşte esenţa reacţiilor ce au loc şi se opune datelor experimentale.

În ultimii ani, cercetătorii sovietici urmărind cinetica procesului prăjirii sulfurilor au reuşit să determine produsele reacţiilor intermediare, aducînd noi elemente în favoarea teoriei sulfatizării.

Dacă pentru sulfurile de cupru, plumb şi cadmiu sau ale altor metale, care se oxidează mai greu sau dau compuşi mai mult sau mai puţin stabili în anumite condiţii de lucru, se pot găsi bogate date de literatură, în schimb oxidarea sulfurii de zinc a fost mai puţin studiată [14]—[19]. Desigur că cercetările au fost îngreunate şi de faptul că zincul metalic, ce se poate forma în timpul prăjirii, are o tensiune de vapori mare chiar la temperaturi joase, vaporii de zinc oxidîndu-se sau sulfurîndu-se apoi uşor în prezenţa O_2 sau SO_2-ului.

Z. H o r v á t h [13] în calculul său termodinamic referitor la reacţia

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

subliniază şi el faptul că un studiu mai complet al fenomenelor ce au loc în timpul prăjirii sfaleritei nu poate fi făcut întrucît lipsesc datele referitoare la cinetica reacţiei.

În concluzie, avînd în vedere stadiul actual al problemei, ne-am propus să încercăm a verifica valabilitatea teoriilor expuse mai sus în cazul particular al oxidării sulfurii de zinc.

Lucrarea noastră, ale căror rezultate sînt expuse mai jos, cuprinde:

I. Un studiu termodinamic al procesului de prăjire a sulfurii de zinc, pentru determinarea posibilităţilor de desfăşurare a reacţiilor şi

II. Cercetări experimentale în vederea determinării cineticii şi mecanismului procesului de oxidare.

I. STUDIU TERMODINAMIC

Calculul termodinamic a fost efectuat pentru reacţiile

1. $ZnS + 1\,1/2\,O_2 = ZnO + SO_2$

$$\Delta F_T^0 = -107\,085 + 22{,}8479\,T + 1{,}3695.10^{-3}\,T^2 - 0{,}23\,075.10^{-6}\,T^3 - 1{,}7684\,T\log T + 0{,}9615.10^5.\,T^{-1}$$

$$(T = 500 - 1173°K)$$

2. $ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$

$$\Delta F_T^0 = -184\,298 + 61{,}9477\,T - 5{,}523.10^3 T^2 - 0{,}3077.10^{-6}\,T^3 + 16{,}9982\,T\log T - 0{,}973.10^5\,T^{-1}$$

$$(T = 500 - 1013°K)$$

3. $ZnS + ZnSO_4 = 2Zn + 2SO_2$

$$\Delta F_T^0 = 139\,746 - 105{,}3912\,T + 5{,}461.10^{-3}\,T^2 + 3{,}2469\,T\log T + 1{,}072.10^5\,T^{-1}$$

$$(T = 500 - 692{,}5°K)$$

$$\Delta F_T^0 = 156\,806 - 192{,}1711\,T + 3{,}561.10^{-3}\,T^2 - 23{,}928.10^5.\,T^{-1} + 27{,}4241\,T\log T$$

$$(T = 692{,}5 - 1180°K)$$

$$\Delta F^0_T = 202\,242 - 167{,}5918\ T + 8{,}161.10^{-3}\ T^2 + 1{,}072.10^5\ T^{-1} + 4{,}53\,608\ T\log\ T$$

$(T = 1180 - 1400°K)$

4. $ZnS + 2ZnO = 3Zn + SO$

$$\Delta F^0_T = 147\,340 - 111{,}4681\ T - 2{,}832.10^{-3}\ T^2 - 1{,}7745.10^5 T^{-1} + 19{,}4801\ T\ \log\ T$$

$(T = 500 - 692{,}5°K)$

$$\Delta F^0_T = 149\,354 - 69{,}1937\ T + 3{,}3159\ T\log\ T - 1{,}7745.10^5\ T^{-1}$$

$(T = 692{,}5 - 1180°K)$

$$\Delta F^0_T = 243\,506 - 205{,}5149\ T + 21{,}4142\ T\log\ T - 1{,}7745.10^5\ T^{-1}$$

$(T = 1180 - 1400°K)$

5. $Zn + 1/2\ O_2 = ZnO$

$$\Delta F^0_T = -84\,140 - 4{,}63\ T\ \log\ T + 0{,}69.10^{-3}\ T^2 + 0{,}44.10^5\ T^{-1} + 37{,}47\ T$$

$T\ (= 500 - 692{,}5°K)$

$$\Delta F^0_T = -\ 84\,740 + 0{,}76\ T\log\ T - 0{,}39.10^{-3}\ T^2 + 0{,}44.10^5\ T^{-1} + 23{,}77\ T$$

$(T = 692{,}5 - 1180°K)$

$$\Delta F^0_T = -\ 115\,640 - 5{,}28\ T\log\ T - 0{,}66.10^{-3}\ T^2 + 0{,}44.10^5\ T^{-1} + 68{,}85\ T$$

$(T = 1180 - 1400°K)$

6. $3ZnSO_4 = 3ZnO.2SO_3 + SO_3$

$\Delta F^0_T = 71\,700 + 1{,}8\ T\ \log T - 73{,}6\ T$ după K. Mayer [20]

$(T = 500 - 1400°K)$

7. $3ZnO.\ 2SO_3 = 3ZnO + 2SO_3$

$\Delta F^0_T = 101\,640 + 7{,}0\ T\log\ T - 130{,}0\ T$ după K. Mayer [20]

$(T = 1013 - 1400°K)$

Valorile pentru capacitățile calorice, entropii și călduri latente au fost luate după J. H. Perry [21] și O. Kubacevski — E. Evans [22].

Valorile energiei libere şi ale constantei de echilibru calculate pentru reacţiile de mai sus sînt date în tabelele 1, 2 şi 3.

Tabela 1

Temperatura		1. $ZnS + 1\,{}^1/_2O_2 = ZnO + SO_2$		2. $ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$	
°K	°C	ΔF_T^0	$\log K_p$	ΔF_T^0	$\log K_p$
500	227	— 97 541	42,6313	— 144 976	63,3563
600	327	— 95 720	34,8631	— 137 042	49,9127
692 5	419,5	—	—	—	—
692,5	419,5	—	—	—	—
700	427	— 93 904	29,3159	— 129 184	40,3300
800	527	— 92 038	25,1411	— 121 409	33,1641
900	627	— 90 187	21,8938	— 113 724	27,6133
1000	727	— 88 307	19,2977	— 106 132	23,1930
1013	740			— 105 153	22,6847
1100	827	— 86 531	17,1902		

Tabela 2

Temperatura		3. $ZnS + ZnSO_4 = 2\,Zn + 2\,SO_2$		4. $ZnS + 2ZnO = 3\,Zn + SO_2$		5. $Zn + {}^1/_2\,O_2 = ZnO$	
°K	°C	ΔF_T^0	$\log K_p$	ΔF_T^0	$\log K_p$	ΔF_T^0	$\log K_p$
500	227	+ 93 011	— 40,6514	+ 116 832	— 51,0626	— 71 393	+ 31,2030
600	327	+ 84 068	— 30,6192	+ 111 616	— 40,6528	— 69 054	+ 25,1508
692,5	419,5	+ 75 922	— 23,9590	+ 106 852	— 33,7193	— 66 905	+ 21,1132
692,5	419,5	+ 75 923	— 23,9590	+ 107 704	— 33,9882	— 66 908	+ 21,1142
700	427	+ 75 230	— 23,4860	+ 107 269	— 33,4883	— 66 716	+ 20,8281
800	527	+ 66 049	— 18,0419	+ 101 478	— 27,7197	— 64 154	+ 17,5243
900	627	+ 56 993	— 13,8585	+ 95 699	— 23,2367	— 61 593	+ 14,9554
1000	727	+ 48 075	— 10,5058	+ 89 931	— 19,6526	— 59 036	+ 12,9011
1013	740	+ 46 880	— 10,1134	—	—	—	—
1100	827	+ 39 299	— 7,8071	+ 84 173	— 16,7218	— 56 062	+ 11,1373
1180	907	+ 32 382	— 5,9972	+ 79 575	— 14,7373	— 54 442	+ 10,0826
1180	907	+ 32 380	— 5,9968	+ 78 772	— 14,5686	— 54 418	+ 10,0782
1200	927	+ 29 734	— 5,4149	+ 76 162	— 13,8699	— 53 443	+ 9,7325
1300	1027	+ 16 609	— 2,7920	+ 63 161	— 10,6174	— 48 591	+ 8,1682
1400	1127	+ 3 664	— 0,5721	+ 50 233	— 7,8414	— 43 768	+ 6,8322

Tabela 3

Temperatura		6. 3 $ZnSO_4$ = 3 ZnO. $2SO_3$ + SO_3		7. 3 ZnO . $2SO_3$ = 3 ZnO + 2 SO_3	
°K	°C	ΔF_T^0	log K_p	ΔF_T^0	log K_p
500	227	+ 40 493	— 17,6979	+ 58 391	— 25,5204
600	327	+ 34 449	— 12,5470	+ 50 507	— 18,3957
692,5	419,5	—	—	—	—
692,5	419,5	—	—	—	—
700	427	+ 28 434	— 8,8768	+ 42 740	—13,3430
800	527	+ 22 446	— 6,1314	+ 35 074	— 9,5808
900	627	+ 16 480	— 4,0015	+ 27 495	— 6,6761
1000	727	+ 10 534	— 2,3020	+ 19 985	— 4,3673
1013	740	+ 9 762	— 2,1060	+ 19 024	— 4,1040
1100	827	+ 4 606	— 0,9150	+ 12 564	— 2,4960
1180	907	—	—	—	—
1180	907	—	—	—	—
1200	927	— 1 305	+ 0,2376	+ 5 197	— 0,9464
1300	1027	— 7 202	+ 1,2107	— 2 112	+ 0,3550
1400	1127	— 13 084	+ 2,0424	— 9 366	+ 1,4620

Din analizarea acestor date se pot trage următoarele concluzii:

a) Reacţiile 1 şi 2 pot să se desfăşoare pînă la capăt, în limite largi de temperatură şi la concentraţii diferite de oxigen.

b) Reacţiile 3 şi 4 merg în sens invers. La temperaturi joase zincul va reduce complet bioxidul de sulf. La temperaturi ridicate, aceste reacţii pot avea loc cu condiţia deplasării echilibrului prin plecarea SO_2 din sistem.

c) Reacţia 5 se produce într-un larg interval de temperatură. Valoarea mare a log K_p indică oxidabilitatea mare a zincului metalic.

d) Reacţiile 6 şi 7 pot avea loc la temperaturi ridicate şi prin plecarea SO_3 din sistem. K. M a y e r [20] consideră că descompunerea sulfatului de zinc are loc sub 740°C (1013° K) conform reacţiei 6, iar peste această temperatură după reacţia 7.

Calculul termodinamic, prezentat mai sus, ne indică doar sensul reacţiilor în condiţiile de echilibru. Mecanismul procesului de oxidare a sulfurilor poate fi stabilit numai prin studierea vitezei reacţiilor primare şi intermediare.

II. LUCRĂRI EXPERIMENTALE

Pentru executarea experienţelor s-a folosit un cuptor tubular cu baghete de silită şi reglare automată a temperaturii. Temperatura se măsoară cu un termocuplu Pt—PtRh, cu o exactitate de ± 20°C.

Oxigenul şi azotul vin din butelii cu o viteză măsurată cu ajutorul fluometrelor şi, după amestecarea într-un vas de sticlă, trec cu o viteză

de 10 l/oră în cuptorul în care se găseşte nacela cu concentratul zincos. Gazele la ieşirea din cuptor se trec printr-un vas special de absorbţie în vederea determinării conţinutului de SO_2 şi deci a gradului şi vitezei de desulfurare.

Nacela este introdusă în cuptor după ce acesta s-a încălzit pînă la temperatura de lucru. După terminarea experienţei, nacela este introdusă într-un exicator sub vid. După răcire, materialul se analizează determinîndu-se conţinutul de $ZnSO_4$, $ZnO + Zn_{met}$, $ZnO.SiO_2$ şi ZnS.

Metoda de analiză a fost următoarea :

1g material fin măcinat

$ZnSO_4$; $ZnO + Zn_{met}$; $ZnO.\ SiO_2$; ZnS

X Y Z U

↓

agitare 1 oră cu 300 cm^3 apă distilată

↓

filtrare

↓ filtrat → determinarea Zn A g = X

↓ precipitat → agitare la cald o oră cu 400 cm^3 soluţie amoniacală de clorură de amoniu

↓

filtrare

↓ precipitat → agitare la cald o oră cu 80 cm^3 acid acetic 50% → filtrare

↓ precipitat → dezagregarea cu acizi minerali şi determinare Zn D g = U

↓ filtrat → determinare Zn C g = Z

↓ filtrat → determinare Zn B g = Y

Soluţia de clorură de amoniu conţine 320 g clorură de amoniu, 640 cm^3 amoniac (d = 0,91) şi 1 040 cm^3 apă.

S-a lucrat cu probe de 3 g concentrat zincos ce conţinea 59,2% Zn; 3,05% Pb; 2,1% Fe; 31,9 % S.

Raportul $O_2 : N_2$ în gaze a fost de 1 : 5, viteza gazelor 10 l/oră.

S-au făcut determinări la 550, 650, 750, 850 şi 950°C, variindu-se durata de la 5 minute la 240 minute (5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240 min).

Rezultatele obţinute sînt date în figurile 1, 2, 3, 4, şi 5.

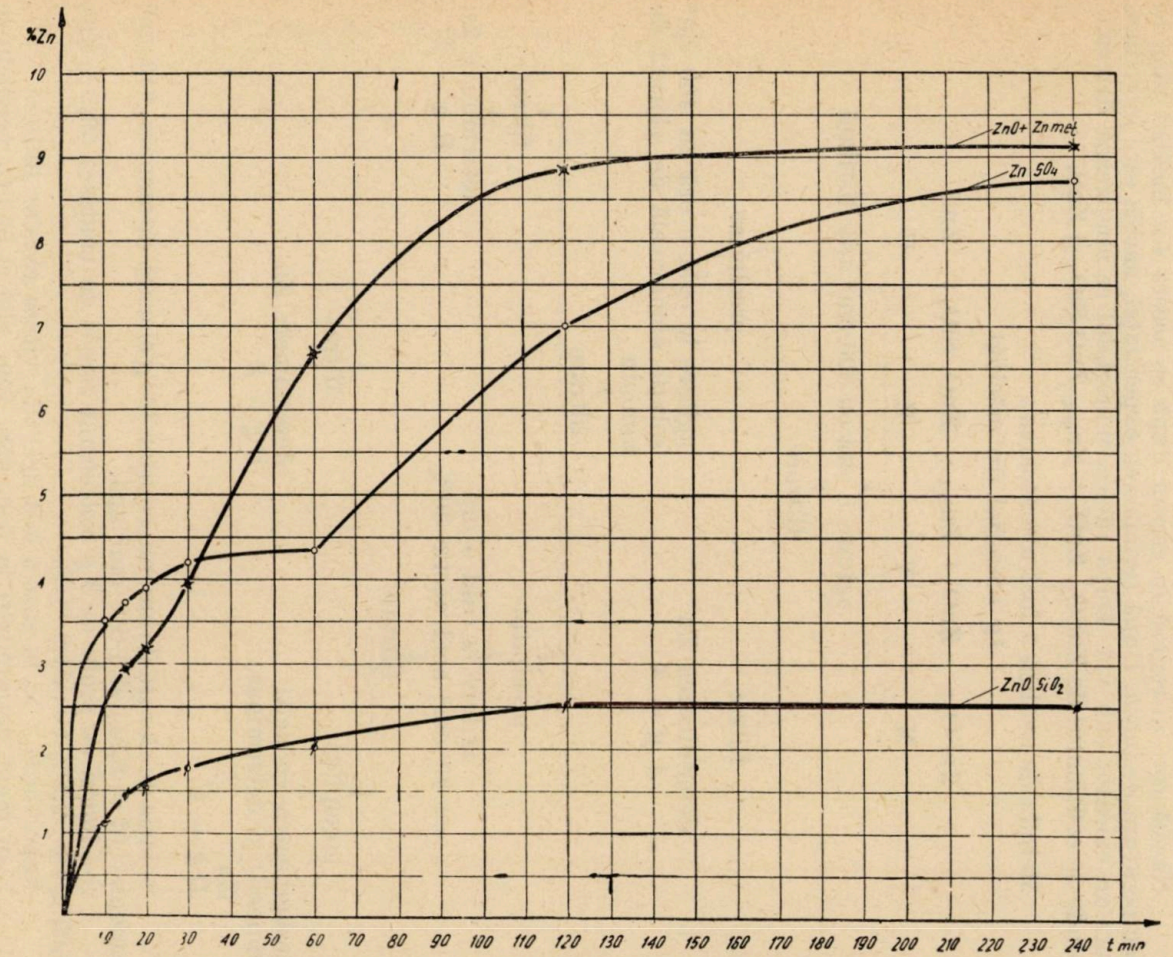


Fig. 1. — Variaţia compuşilor de zinc faţă de ZnS iniţială (recalculate în % Zn) la temperatura de 550°C.

Se constată că la 550°C cantitatea totală de ZnS ce se oxidează nu depăşeşte 20,26% şi anume ca sulfat 8,7%, iar ca oxid şi silicat 11,56%.

În primele 30 minute, cantitatea de sulfat formată depăşeşte pe cea de oxid.

La 650°C se oxidează 86,73% din ZnS, formîndu-se însă numai 15,35% sulfat, pentru ca la 750°C să se oxideze 88,90% ZnS, cantitatea de sulfat rămînînd practic constantă.

Scăderea vitezei de acumulare a sulfatului ce se observă la 550 şi 650°C între 5 şi 60 minute, la 750 şi 950°C între 5 şi 20 minute iar la 850°C între 10 şi 30 minute s-ar putea explica prin consumarea lui în reacţia cu sulfura de zinc. Cantitatea de sulfură de zinc în material fiind mare şi acumulîndu-se o cantitate suficientă de sulfat, viteza reacţiei

$$ZnSO_4 + ZnS = 2Zn + 2SO_2$$

va creşte.

La temperaturi joase (550, 650 şi 750°C), viteza de formare a sulfatului este mare şi ea poate din nou să depăşească pe cea de consum în momentul în care procentul de sulfură de zinc în probă a scăzut sub o anumită limită determinată de temperatură. Datorită creşterii concentraţiei ZnO, se poate forma şi sulfat secundar. Existenţa unui maximum pe curba sulfatului (750—850°C), indică micşorarea vitezei de formare faţă de aceea de consum.

Se constată, de asemenea, că o dată cu micşorarea temperaturii (750 — 550°C) scade şi intensitatea reacţiei dintre sulfat şi sulfură, ceea ce explică încetinirea formării produsului final al reacţiei — oxidul de zinc.

De altfel, cele expuse mai sus sînt în deplină concordanţă cu rezultatele obţinute pe alte căi de G. S. Frenţ şi colaboratori [19] şi apărute în literatură după executarea experienţelor noastre. Frenţ, prin blocarea sulfatului de zinc cu ajutorul sulfatului de sodiu şi prin oxidarea sulfurii de zinc cu oxigen la 100 atm, reuşeşte să obţină o creştere a procentului de sulfat în produsele finale. Se menţionează că experienţele au fost făcute la 600°C întrucît la temperaturi mai mari reacţia dintre sulfură şi sulfat de zinc se petrece foarte intens. Astfel, prin încălzirea unui amestec de sulfură şi sulfat de zinc în atmosferă neutră la 700°C, după 20 de minute în produsele reacţiei a rămas numai 0,2% zinc solubil în apă (sulfat).

CONCLUZII

Pe baza datelor experimentale expuse mai sus se poate considera că oxidarea sulfurii de zinc se desfăşoară în concordanţă cu teoria lui D. M. Cijikov prin formarea ca produs primar a sulfatului. Oxidarea sulfurii de zinc este un proces complex în care au loc în acelaşi timp reacţii de formare ale sulfatului primar şi secundar, între sulfat şi sulfură şi de oxidarea zincului metalic.

Considerăm că determinarea influenţei concentraţiei oxigenului în gaze la prăjire, precum şi stabilirea condiţiilor de desfăşurare ale reacţiei dintre sulfura şi sulfatul de zinc vor contribui şi mai mult la lămurirea mecanismului procesului de oxidare.

Studiul în acest domeniu este în curs de desfăşurare, iar rezultatele vor fi publicate după terminarea experienţelor.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Процесс окисления сульфидов цветных металлов исследовался очень многими научными работниками; все же механизм и кинетика процесса до настоящего времени полностью не выяснены.

Настоящая работа включает:

1. Теоретическое исследование вопроса, в котором анализируются различные существующие теории механизма процесса окисления сульфидов цветных металлов, причем выводится заключение, что более детального исследования явлений, имеющих место во время обжига сфалерита, провести нельзя из-за отсутствия данных, касающихся кинетики реакции.

2. Термодинамическое исследование реакций, могущих иметь место в процессе окисления сфалерита.

3. Экспериментальное исследование в целях определения кинетики процесса окисления сульфида цинка, причем устанавливается влияние температуры и продолжительности обжига.

Эксперименты проводились при температурах от 550 до 950° и продолжительности обжига от 5 до 240 минут. Исследовался концентрат, содержащий 59,2% Zn, 3,05% Pb, 2,1% Fеи 31,9% S.

После обжига образцы подвергались фазовому анализу в целях определения соединений цинка. На рис.1, 2, 3, 4 и 5 показано изменение соединений цинка относительно исходного Zn S в зависимости от температуры и продолжительности экспериментов.

На основании экспериментальных данных можно считать, что окисление сульфида цинка протекает согласно теории Д. М. Чижикова путем образования сульфата, как первичного продукта. Окисление сульфида цинка является сложным процессом, в котором одновременно имеют место реакции образования первичного и вторичного сульфата между сульфатом и сульфидом и реакции окисления металличес кого цинка.

ОБЪЯСНЕНИЯ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Изменение соединений цинка относительно исходного Zn S (в пересчете на % Zn) при температуре 550°.

Рис. 2. — Изменение соединений цинка относительно исходного Zn S (в пересчете на % Zn) при температуре 650°.

Рис. 3. — Изменение соединений цинка относительно исходного Zn S (в пересчете на % Zn) при температуре 750°.

Рис. 4. — Изменение соединений цинка относительно исходного Zn S (в пересчете на % Zn) при температуре 850°.

Рис. 5. — Изменение соединений цинка относительно исходного Zn S (в пересчете на % Zn) при температуре 950°.

ÉTUDE DU MÉCANISME ET DE LA CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DU SULFURE DE ZINC

RÉSUMÉ

Le processus d'oxydation des sulfures des métaux non ferreux a fait l'objet de l'étude d'un très grand nombre d'investigateurs ; toutefois, à ce jour, le mécanisme et la cinétique de ce processus ne sont pas encore complètement clarifiés.

Le présent travail comprend :

1° Une étude théorique du problème, où sont analysées les diverses théories actuelles du mécanisme du processus d'oxydation des sulfures des métaux non ferreux, qui aboutit à la conclusion qu'on ne peut procéder à une étude plus poussée des phénomènes intervenant pendant le grillage de la blende à cause du manque de données concernant la cinétique de la réaction.

2° Une étude thermodynamique des réactions pouvant se produire pendant le processus d'oxydation de la blende.

3° Une étude expérimentale en vue de déterminer la cinétique du processus d'oxydation du sulfure de zinc et, en premier lieu, l'influence de la température et de la durée du grillage.

Les expériences ont été effectuées à des températures entre 55° et 950° C, la durée du grillage variant de 5 à 240 minutes. Le concentré employé contenait 59,2 % Zn ; 3,05 % Pb ; 2,1 % Fe et 31,9 % S.

Après grillage, les échantillons ont été soumis à l'analyse afin de déterminer les composés du zinc, au moyen des solvants sélectifs. Dans les figures 1, 2, 3, 4 et 5 on donne la variation, par rapport au sulfure de zinc initial, des composés du zinc en fonction de la température et de la durée des expériences.

Selon les données de ces expériences, on peut considérer que l'oxydation du sulfure de zinc se produit conformément à la théorie de D. M. Tchijikov et donne le sulfate comme produit primaire. L'oxydation du sulfure de zinc est un processus complexe où ont lieu simultanément des réactions de formation des sulfates primaires et secondaires, entre le sulfate et le sulfure, ainsi que l'oxydation du zinc métallique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Variation, par rapport au ZnS initial, des composés du zinc (recalculés en pour-cent de Zn) à la température de 550°C.

Fig. 2. — Variation, par rapport au ZnS initial, des composés du zinc (recalculés en pour-cent de Zn) à la température de 650°C.

Fig. 3. — Variation, par rapport au ZnS initial, des composés du zinc (recalculés en pour-cent de Zn) à la température de 750°C.

Fig. 4. — Variation, par rapport au ZnS initial, des composés du zinc (recalculés en pour-cent de Zn) à la température de 850°C.

Fig. 5. — Variation, par rapport au ZnS initial, des composés du zinc (recalculés en pour-cent de Zn) à la température de 950°C.

BIBLIOGRAFIE

1. В. И. СМИРНОВ, *Окислительный обжиг медных руд и концентратов*. ОНТИ, Москва, 1938.
2. В. А. ВАНЮКОВ, *К вопросу о сродстве элементов при высоких температурах*. Москва, 1916.
3. I. TOMPHSON, G. TILLING, Journal Soc. Chem. Industry, **43**, 235 (1924).
4. A. DORSEY LYON, OLIVER RASTON, Bulletin Bureau of Mines, **168**, 55 (1919).
5. V. TAFEL, *Lehrbuch der Metallhütten-Kunde*, vol. I şi II, Berlin, 1929.
6. А. А. БАЙКОВ, Восстановление и окисление металлов, Металлург, *3*, 5 (1926).
7. В. И. СМИРНОВ, *Металлургия меди и никеля*. Металлургиздат, Москва, 1950.
8. Е. П. ТАТИЕВСКАЯ, Г. И. ЧУФАРОВ, Известия Академии Наук СССР, ОТН, *7*, 1005 (1946).
9. Д. М. ЧИЖИКОВ. Г. С. ФРЕНЦ, Б. Я. ТРАЦЕВИЦКАЯ, Известия Академии Наук СССР, ОТН, *9*, 1352 (1949).
10. Д. М. ЧИЖИКОВ, Г. С. ФРЕНЦ, Б. Я. ТРАЦЕВИЦКАЯ, Известия Академии Наук СССР, ОТН, *12*, 1815 (1950).
11. Д. М. ЧИЖИКОВ, Г. С. ФРЕНЦ, Б. Я. ТРАЦЕВИЦКАЯ, Известия Академии Наук СССР, ОТН, *4*, 523 (1953).
12. GYÖZÖ VÁRHEGY, Kohászati Lapok, *3*, 119 (1957).
13. ZOLTÁN HORVÁTH, Kohászati Lapok, *4*, 163 (1955.).
14. М. Е. ПОЗИН, А. М. ГИНСТЛИНГ, В. В. ПЕЧИКОВСКИЙ, Журнал прикладной химии, *3*, 273 (1954).
15. М. Е. ПОЗИН, А. М. ГИНСТЛИНГ, В. В. ПЕЧИКОВСКИЙ, Журнал прикладной химии *4*, 376 (1954).
16. М. Е. ПОЗИН, А. М. ГИНСТЛИНГ, В. В. ПЕЧИКОВСКИЙ, Журнал прикладной химии, *5*, 543 (1955).
17. В. В. ПЕЧИКОВСКИЙ, Научные Труды Новочеркаского политехнического института, *26*, 268 (1955).
18. JOHN ONG şi alţii, Trans. Amer. Inst. of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, **206**, 257 (1957).
19. Г. .С ФРЕНЦ, Е. N. ДАНИЛОВА, КУБИНОВ, Труды Института Металлургии Имени А.А. Байкова 2,47 (1957).
20. К. МЕЙЕР, Плавка цинка с точки зрения химии и термодинамики. ОНТИ, Москва, 1933.
21. J. H. PERRY, *Chemical Engineers Handbook*, London, 1950.
22. O. KUBACEVSKI, E. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, London, 1951.

CERCETĂRI ASUPRA ELABORĂRII PIESELOR DE CONTACT SINTERIZATE PENTRU CIRCUITE ELECTRICE

DE

A. DOMȘA, G. MÜLLER, T. BERECZKY, S. KOVÁCS și H. COLAN

INTRODUCERE

În construcția de mașini și în electrotehnică, o problemă importantă este realizarea unor piese de contact pentru circuite electrice, elemente extrem de solicitate la uzură.

Contactele pot fi deteriorate prin următoarele moduri :

1. Deteriorarea chimică (prin coroziune), datorită oxidării și altor reacții chimice cu mediul ambiant, la temperaturi înalte. Coroziunea, și mai ales oxidarea, generează pelicule izolatoare și micșorează sau chiar anulează conductibilitatea electrică a contactului.

2. Deteriorarea fizică (eroziune), legată de fenomene cu caracter fizic : uzura mecanică, vaporizarea, pulverizarea și transportul materialului de pe un contact pe altul. Eroziunea și transportul metalic dau naștere unor proeminențe pe unul dintre contacte și unor cratere pe celălalt, fapt care ușurează în cele din urmă sudarea și distrugerea contactului.

Totalitatea contactelor electrice cuprinde :

— *contacte fixe*, care asigură o legătură permanentă, ca de pildă cleme, legături de buloane etc. În această categorie intră și contactele rezultate prin lipirea sau sudarea conductorilor între ei ;

— *contacte de rupere*, care servesc la deschiderea și închiderea periodică a circuitelor electrice (întrerupători, contactori, relee etc.) ;

— *contacte glisante*, contacte mobile, în care părțile de contact alunecă una pe alta fără să se depărteze (contactele între periile și inelele sau colectorii mașinilor electrice etc.).

Lucrarea de față se referă numai la a doua categorie de contacte, cele de rupere, care de altfel prezintă întreaga gamă de solicitări amintite.

O parte importantă din materialele utilizate la fabricarea tuturor acestor contacte este elaborată din pulberi metalice, pentru următoarele motive :

— Imposibilitatea de a obține prin topire și turnare o serie de metale refractare potrivită pentru contacte.

— Posibilitatea de a realiza prin sinterizare combinații de metale și metaloizi (Cu-grafit, W-Ag etc.), sub formă de pseudoaliaje, care practic nu pot fi obținute pe altă cale. Cele mai frecvent utilizate materiale sinterizate pentru contacte de rupere sînt următoarele :

a) Wolfram pur, molibden pur ;

b) Pseudoaliaje : W-Cu ; W-Ag ; W-Cu-Ni ; Mo-Ag ; Ag-Ni etc.

Calitatea acestor produse constă în faptul că proprietățile caracteristice ale wolframului (eroziune minimă, transport redus de metal, tendință redusă de sudură, duritate mare), sînt unite cu cele ale argintului sau ale cuprului (conductibilitatea termică și electrică ridicată, oxidare lentă).

Cercetările de față se referă la contactele pe bază de wolfram pur, W-Cu, W-Ag, cu sau fără adaose de nichel.

PREPARAREA PULBERILOR METALICE

Pulberile metalice utilizate au fost preparate în cea mai mare parte pe cale chimică.

Pulberea de wolfram. S-a obținut prin reducerea trioxidului de wolfram cu hidrogen, utilizîndu-se WO_3 pur de granulație fină. Reducerea s-a efectuat în cuptor tubular cu trecere continuă la 1000°C (temperatura tubului), ca să se asigure în interiorul nacelei o temperatură de 950°C, cu menținere de o oră.

Pînă la atingerea temperaturii de 600—700°C, s-a trecut prin tub gaz-metan, iar de la această temperatură metanul a fost înlocuit cu hidrogen, care trece printr-un vas spălător înainte de a fi introdus în cuptor. Hidrogenul umed, după lucrările lui F b e r t (1935), favorizează obținerea wolframului de granulație fină prin formarea oxidului voluminos W_4O_{11} în intervalul de temperatură 400—600°C. Deși s-a lucrat cu metan în acest interval de temperatură, s-a obținut wolfram de granulație foarte fină (aproximativ 1—6 μ). La răcirea cuptorului sub 600°C, s-a trecut din nou la atmosfera de metan.

Durata procesului de la pornire pînă la scoaterea nacelei a fost de aproximativ 5 ore. S-a căutat să se treacă relativ repede prin zona de temperatură de 400—600°C, unde pot avea loc reacții, care pe de o parte cauzează obținerea granulației fine, pe de altă parte duc la formarea oxizilor care se reduc greu [6]

$$4\ WO_3 + H_2 = H_2O + W_4O_{11}$$
$$3\ W_4O_{11} + H_2O = W_{12}O_{32}(OH)_2$$
$$W_{12}O_{32}(OH)_2 + 2H_2O = 3\ W_4O_{10}(OH)_2$$

Pulberea de nichel. S-a căutat obținerea unei pulberi fine de nichel pentru a se putea ajunge la o repartizare cît mai uniformă a nichelului în amestecul de pulbere W-Ni destinat presării. Din acest motiv, nu s-a utilizat oxidul de nichel din comerț, ci s-a preparat pulberea de Ni pornind de la sulfat de nichel chimic pur. S-a precipitat nichelul sub formă de oxalat, prin calcinarea căruia s-a obținut un oxid de nichel de granulație foarte fină.

Reducerea oxidului de nichel s-a efectuat în același cuptor ca și în cazul wolframului, însă la temperatura de 900°C, în atmosferă de hidrogen, timp de 30 de minute. Durata operației întregi a fost de trei ore și jumătate.

Pulberea de argint. Argintul a fost precipitat cu cupru din soluție apoasă acidă de azotat de argint. Granulația argintului rezultat depinde de concentrația soluției, de gradul de acidulare și de agitarea mecanică. S-a obținut în felul acesta o pulbere de argint care trece cantitativ prin sita de 0,06 mm.

Pulberea de cupru. S-au obținut pulberi de cupru prin următoarele metode:

1) Reducerea oxidului cu hidrogen la 650—680°C în cuptor electric.

2) Reducerea oxidului cu metan la 900°C, cînd s-a obținut o granulație grosolană datorită probabil sinterizării parțiale a cuprului redus.

3) Prin electroliză, cuprul s-a obținut sub formă de pulbere voluminoasă, spongioasă (cupru electrolitic), pe catod de fier, din soluție acidulată de sulfat de cupru, la o tensiune de 2—2,5 V și cu densitate de curent 1,5—2 A/dm^2. Prin scuturarea catodului cuprul spongios cade la fundul vasului.

Proprietățile pulberilor. Pentru a se obține o densitate mare a produselor sinterizate, alegerea pulberilor (granulația, forma, compoziția, puritatea) este de o importanță covîrșitoare. Impuritățile existente pe suprafața grăunților metalici împiedică recristalizarea wolframului și micșorează puternic densificarea materialului.

Densitatea relativă obținută de piesă, prin sinterizare la o temperatură stabilită, în legătură cu cea de topire (în grade Kelvin) este determinată de așa-numita capacitate de sinterizare. Pentru aprecierea acestei capacități se propune raportul în procente între densitatea corpului sinterizat și densitatea metalului respectiv topit și solidificat pentru o piesă presată cu $h = 5$ mm la 3 t/cm^2, după încălzire timp de o oră în atmosferă de protecție sau în vid la temperatura de 0,55 T_t°K [1]. Temperatura reală de sinterizare este mai mare 0,7—0,8 T_t, însă s-a luat această temperatură deoarece caracteristicile de sinterizare sînt mai variate.

Capacitatea de sinterizare la wolfram este cu atît mai mare cu cît pulberea metalică este mai fină, adică cu cît volumul ei de umplere și de scuturare este mai mare. În schimb volumul de umplere și de scuturare al oxidului de wolfram, trebuie să fie cît mai mic [1].

Îmbunătățirea capacității de sinterizare se poate realiza prin adăugare de 1—2% Ni, adăugarea făcîndu-se prin amestecarea pulberii fine sau prin îmbibarea pulberii de wolfram, cu soluția apoasă a unei sări de nichel. În ultimul caz urmează o reducere în H_2 la 500—600°C.

Pulberile obținute în laboratorul nostru au fost analizate din punct de vedere granulometric, iar forma lor a fost studiată la microscop. Pulberea de wolfram a prezentat o granulație extrem de fină (1—10 μ). Celelalte pulberi: cupru, argint, nichel au o granulație între 0—60 μ, prezentînd aglomerări în acest domeniu de granulație. În ceea ce privește wolframul, volumul de umplere a variat între 70 și 50 cm ^{3}/100 g și volumul de scuturare între 35 și 30 cm^3/100 g.

CONFECȚIONAREA TABLETELOR DE CONTACT

Presare. După omogenizarea cît mai bună a amestecurilor, presarea s-a executat la o presă hidraulică într-o serie de matrițe proiectate și construite de noi. Tabletele au avut diametrele de 6,7 și 15 mm, iar înălțimea lor a variat între 1,5 și 3 mm. Presarea s-a efectuat la 4,6,8,10 t/cm^2. Compozițiile au avut 10,15,20,30 și 40% Cu, respectiv Ag.

Tabletele au fost suficient de rezistente; singurele ceva mai fragile după presare au fost cele foarte bogate în wolfram (peste 90% W).

Sinterizarea pseudoaliajelor. Sinterizarea s-a executat în cuptor tubular cu trecere continuă la temperaturi cu ceva sub, sau peste punctul de topire al metalului ușor fuzibil (Cu, Ag) adică la 1050 și 1100°C pentru W-Cu și 1000°C pentru W-Ag. Durata de sinterizare a fost de 1—2 ore.

S-a utilizat atmosfera de H_2 pur pentru durata corespunzătoare temperaturilor peste 400°C, iar în restul timpului s-a utilizat gazul metan (tabelele 1, 2 și 3).

Sinterizarea wolframului pur. Sinterizarea pulberii de wolfram pur poate avea loc la temperaturi relativ joase, nefiind necesară totdeauna sinterizarea după metoda clasică.

Metoda clasică constă în presare, în bare de densitate 9—11,5 g/cm^3, presinterizare în H_2 la 1000—1150°C, apoi sinterizare definitivă prin trecere directă a curentului electric, în H_2, la aproximativ 3000°C. Urmează apoi forjare-laminare.

Tabela 1

Nr.	W %	Cu %	Granulația W μ	Granulația Cu μ	Presiune t/cm^2	Diametru mm	Temp. de sinterizare	Duritate H_{V10}
1	90	10	0—10	0—60	4	7	1100	88
2	90	10	„	„	6	7	„	100
3	90	10	„	„	10	6	„	143
4	85	15	„	„	4	7	„	75
5	85	15	„	„	6	7	„	95
6	80	20	„	„	4	7	„	79
7	80	20	„	„	6	7	„	87
8	80	20	„	„	10	6	„	112
9	70	30	„	„	4	7	„	47
10	70	30	„	„	6	7	„	65
11	60	40	„	„	4	6	„	74
12	60	40	„	„	10	6	„	103

Tabela 2

Nr.	W %	Ag %	Granulație W μ	Granulație Ag μ	Presiune t/cm²	Diametru mm	Temp. de sinterizare	Duritatea H_{v10}
1	90	10	0—10	0—60	4	7	1000	85
2	90	10	„	„	6	„	„	92
3	90	10	„	„	10	„	„	100
4	85	15	„	„	4	„	„	77
5	85	15	„	„	6	„	„	85
6	80	20	„	„	4	„	„	76
7	80	20	„	„	6	„	„	82
8	80	20	„	„	10	„	„	86
9	70	30	„	„	4	„	„	67
10	70	30	„	„	6	„	„	70

Tabela 3

Nr.	W %	Cu %	Ni %	Diametru mm	Presiune t/cm²	Temp. de sinterizare	Duritate H_{v10}
1	88,5	10	1,5	6	4	1050	85
2	88,5	10	1,5	6	6	1050	80
3	88,5	10	1,5	6	8	1050	98
4	78,5	20	1,5	6	4	1050	77
5	78,5	20	1,5	6	6	1050	80
6	78,5	20	1,5	6	8	1050	163
7	68,5	30	1,5	6	4	1050	61
8	68,5	30	1,5	6	6	1050	72
9	68,5	30	1,5	6	8	1050	89
10	98,5	—	1,4	15	6	2400	310—400 H_{v30}
11	98,5	—	1,4	6	8	1350	—

După metoda dată de C. A g t e [1] și care corespunde numai pentru pulberea extrem de fină de wolfram, aceasta este sinterizată la 1300—1400°C în corpuri cu 17,0—17,8 g/cm³. Sinterizarea deci are loc la o temperatură doar de 0,40—0,45 T_t. Mai favorabilă este amestecarea cu 1—2% Ni. La contacte, după utilizarea acestei metode, se produce o îmbunătățire a calității printr-o presare suplimentară ușoară (reducerea înălțimii cu 10%). De asemenea se recomandă strierea suprafețelor de contact (rețea de linii cu 0,1 mm adîncime și lățime) pentru intrarea succesivă în contact a altor puncte după arderea primelor puncte.

Cu această metodă nu am obținut rezultate concludente, astfel că cercetările noastre s-au îndreptat spre temperaturi mai înalte de sinterizare.

Sinterizarea prin curenți de înaltă frecvență se aplică în metalurgia pulberilor pentru sinterizarea pieselor din metale dure, a căror confecționare necesită o presare la temperatură înaltă, pentru a realiza densitate maximă posibilă. În celelalte domenii ale producerii pieselor curente în serie, încălzirea directă prin curenți de înaltă frecvență nu este răspîndită.

Utilizarea ei este totuși foarte indicată pentru că permite să se realizeze cu multă ușurință temperaturile înalte necesare sinterizării metalelor refractare, prezentînd și o serie de alte avantaje tehnologice : utilaj relativ simplu, timp de sinterizare extrem de scurt (cîteva secunde în loc de ore).

Pentru experiențele relatate în cele ce urmează, s-a utilizat un generator de înaltă frecvență cu eclatori, de extincție, proiectat și construit

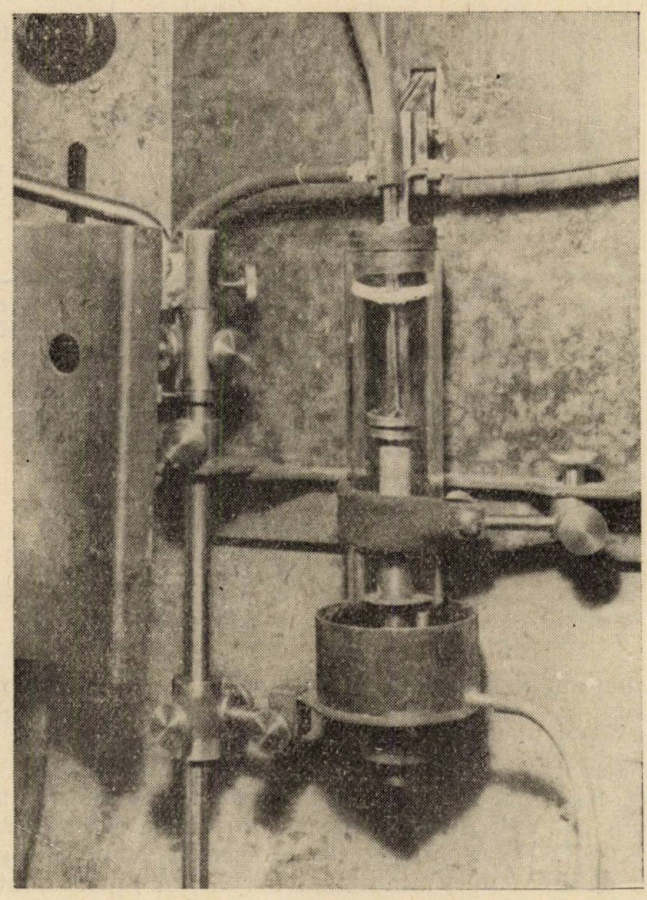


Fig. 1. — Dispozitiv pentru sinterizarea tabletelor de Wolfram prin curenți de înaltă frecvență.

în institutul nostru, cu o frecvență de aproximativ 100—300 kHz și cu o putere la bornele de ieșire, reglabilă între 2 și 7 kW.

S-a folosit un dispozitiv special [3] pentru sinterizarea tabletelor de wolfram într-un mediu cu atmosferă controlată de H_2 sau gaz metan (fig. 1).

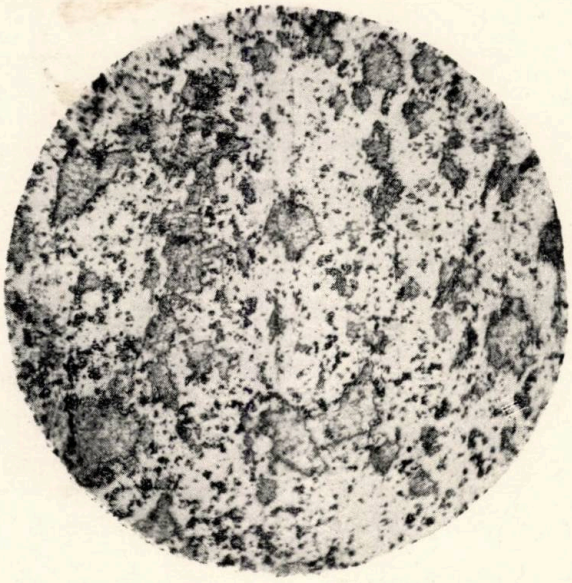


Fig. 2. — Tabletă W-Cu. Microstructură. 20% Cu, 6 t/cm², sinterizare 1050°C, mestecat 200×.

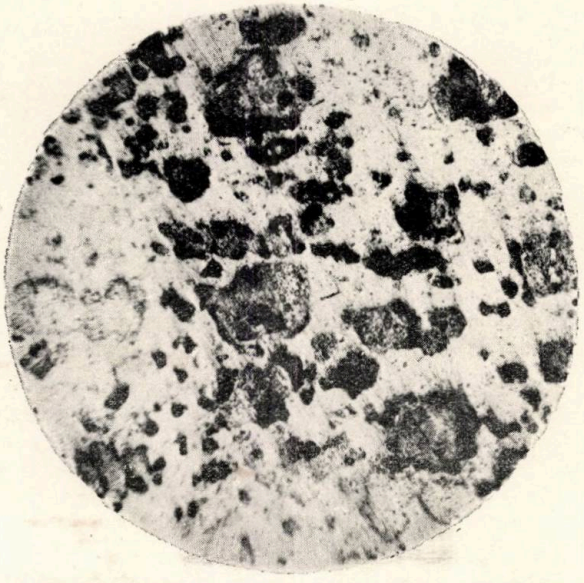


Fig. 3. — Tabletă W-Cu. Microstructură. 30% Cu, 4 t/cm², sinterizare 1100°C, mestecat 200×.

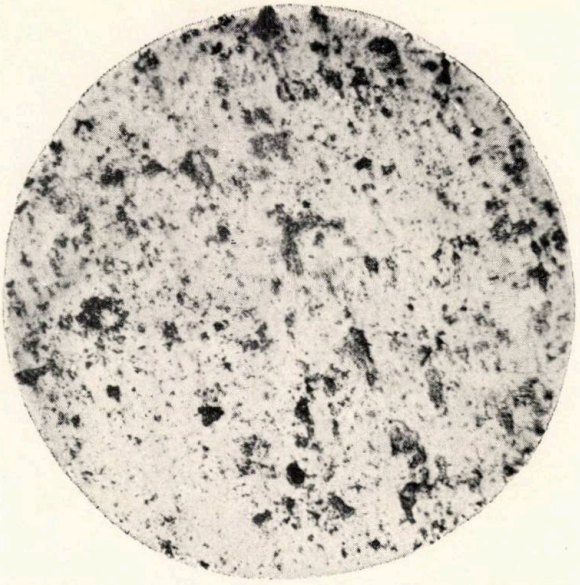


Fig. 4. — Tabletă W-Cu. Microstructură. 20% Cu; 1,5% Ni, 8 t/cm², sinterizare 105C°C, mestecat, 200x.

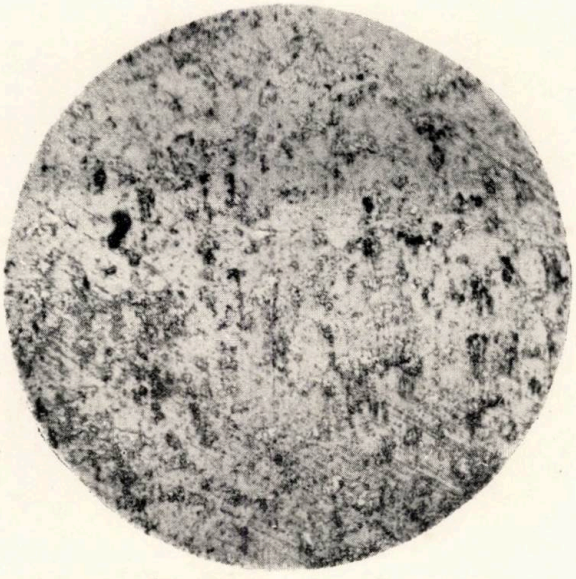


Fig. 5. — Tabletă W-Ag. Microstructură. 30% Ag, 6 t/cm², sinterizare 1000°C, mestecat, 200x.

Fig. 6. — Tabletă W-Ag. Microstructură. 20% Ag, 4 t/cm², sinterizare 1000°C, atacat, 200x.

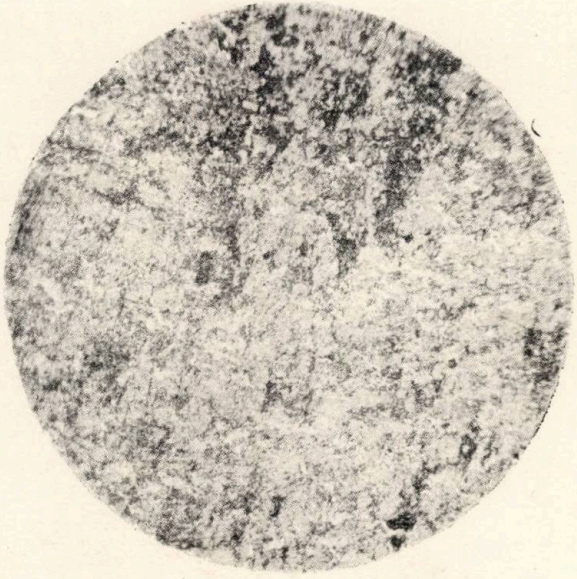


Fig. 7. — Tabletă W-Ag. Microstructură. 30% Ag, 6 t/cm², sinterizare 1000°C, atacat, 200x.

Dispozitivul de sinterizare este completat și cu un pirometru de radiație parțială, în vederea controlării temperaturilor realizate, fără inerție.

După introducerea piesei în dispozitiv, se umple spațiul interior cu gazul protector filtrat și uscat și se pornește generatorul cu o putere constantă.

Conform legii penetrației curentului de inducție, mai întîi se încălzește exteriorul piesei, însă datorită conductibilității termice temperatura se urcă repede și în interior. Pentru asigurarea încălzirii cît mai uniforme a piesei s-au utilizat parametrii electrici corespunzători : putere specifică relativ mică și energie specifică mai mare. Pe lîngă aceasta, s-au folosit intervalele de timp necesare pentru egalizarea temperaturii, adică energia electrică a fost produsă sub formă de impulsuri.

Metoda sinterizării prin curenți de inducție produși direct în piesele presate, poate fi aplicată la orice compoziție metalică, totuși avantajele metodei devin considerabile la confecționarea pieselor mici din metale refractare. S-a folosit deci această metodă la sinterizarea tabletelor pentru contacte puternic solicitate din wolfram pur (ca de ex. : contactele eclatorilor din generatori, contactele rupturilor motoarelor cu explozie etc.).

Sinterizarea obișnuită a wolframului fără adaosuri și independent de proprietățile speciale ale pulberii, necesită temperaturi de aproximativ 3000°C, timp de cîteva zeci de minute. Cu metoda noastră s-a realizat o sinterizare corespunzătoare la temperaturi de 2000—2500°C, cu o menținere de 8—15 secunde.

Atingerea acestei temperaturi prin curenți de înaltă frecvență nu prezintă greutăți, dacă volumul piesei este suficient de mare în raport cu suprafața, adică dacă putem transmite suficientă energie electrică piesei, pentru acoperirea căldurii pierdute prin radiație.

Piesele cu diametrul de 15 mm și 2—3 mm grosime se încălzesc peste 1000°C în 2—3 secunde pentru o putere a generatorului de 2—2,25 kW.

O problemă grea a fost cea a suportului refractar pentru susținerea plăcuțelor în timpul încălzirii. S-au folosit suporți presați din oxid de magneziu pur, dar și aceasta prezintă pericolul înmuierii și chiar topirii la temperaturile atinse. Corespund suporții din oxid de zirconiu sau de toriu.

O altă dificultate constă în rezistența electrică ridicată a pieselor presate din wolfram pur ; introduse în inductorul generatorului ele nu se încălzesc. Înlăturarea acestei dificultăți se face prin presarea plăcuței în două straturi sau printr-o presinterizare în hidrogen.

Plăcuțele au fost presate cu 2—8 t/cm^2, cele de presiuni mai mari fiind mai compacte.

CONTROLUL TABLETELOR

Controlul contactelor executate a constat în verificarea durității H_{v10} și H_{v30}, studiul metalografic și încercări la electroeroziune în condiții de lucru.

Valorile durităților obținute (tabelele 1, 2 și 3) nu sînt cu totul satisfăcătoare pentru presiunile de 4 și 6 t/cm^2 ; valorile cele mai mari au rezultat pentru 8 și 10 t/cm^2 (100—160 H_{v10}).

Studiul metalografic a arătat o compactitate satisfăcătoare și anume mai mare în exterior și porozitate ceva mai ridicată în interior, ceea ce concordă cu datele din literatură [1] și ceea ce face imposibilă o îmbibare ulterioară a pieselor de wolfram pur cu cupru sau argint.

Porozitatea constă în general din micropori uniform distribuiți. Macroporii apar numai incidental în legătură cu presarea uneori defectuoasă. Considerăm însă că tabletele nu au atins încă o compactitate suficient de ridicată în special W-Cu.

Tabletele de W-Cu au prezentat o repartizare uniformă a cuprului, însă în grăunți destul de grosolani, în general nelegați între ei. Aceasta și din cauză că nu s-au utilizat cantități de cupru mai mari de 40%. Wolframul apare suficient de compactizat cu micropori uniform distribuiți (fig. 2).

În figura 3 este prezentată o probă cu pori mai coagulați, cuprul grosolan ajuns în stare topită umple parțial acești pori. Probele prezintă și părți compacte înspre exterior, însă cu grăunți mari de cupru.

În figura 4 se vede o probă cu 20% Cu, 1,5% Ni, restul wolfram, (8 t/cm^2, 1050°C). Cuprul este foarte fin repartizat, micropori uniform distribuiți. Deși porozitatea este destul de mare, totuși din cauza repartizării uniforme a cuprului s-a obținut o duritate ridicată.

Cele mai bune rezultate au fost obținute la W—Ag, unde presarea a fost ajutată de proprietățile fizice mai potrivite ale argintului. În figura 5 (30% Ag, 6 t/cm^2, 1000°C) se vede prezența fazei argintului, grăunții nefiind decît parțial în legătură.

Figura 6 (20% Ag, 4 t/cm^2) reprezintă o tabletă atacată, foarte compactă, cu argint uniform repartizat în rețea fină. Doar în anumite locuri apar coagulări, însă și acestea sînt fine.

În figura 7 (30 Ag, 6 t/cm^2, atacat), se observă faza de argint în cantitate mai mare și în grăunți în general legați. Proba prezintă pori relativi fini.

Tabletele de wolfram sinterizate cu înaltă frecvență prezintă o densitate între 16—17 g/cm^3, ceea ce reprezintă o porozitate sub 13%. Porii sînt uniform repartizați și mai mari ca la pseudoaliaje W-Cu sau W-Ag. Duritatea tabletelor este între 250—415 H_{v30}.

Plăcuțele cu diametrul de 15 mm au fost montate în generatorul cu eclatori, fiind supuse la cele mai puternice solicitări comportîndu-se în mod corespunzător.

Încercarea la electroeroziune. Caracterul complex al solicitărilor contactelor electrice îngreunează mult construirea unei mașini universale de încercat la electroeroziune. La proiectarea ei, trebuie pornit de la studiul amănunțit al mecanismului uzurii și deteriorării contactelor de rupere. Deteriorarea se datorește după cum se știe solicitărilor electrice, mecanice și chimice.

1. Solicitările electrice ale contactelor sînt determinate în primul rînd de parametrii principali ai circuitului electric comandat de contactul

electric : tensiunea şi intensitatea. Conform acestora se pot prezenta următoarele fenomene electrice :

a) Dacă parametrii au valori sub curentul critic şi sub tensiunea limită 12—18 V a formării unui arc electric, atunci apare de obicei formarea aşa-ziselor *punţi metalice* topite care realizează un transport de material de la anod la catod, dacă tensiunea este continuă.

b) Dacă sîntem în domeniul formării arcului, se constată de obicei un transport invers de material şi o solicitare puternică a contactelor.

c) În cazul cînd contactele lucrează la tensiunea suficient de ridicată (la majoritatea materialelor de contacte peste 250—300 V), însă sub curentul critic al formării arcului, apare descărcarea lentă luminiscentă între contacte, care contribuie la încălzirea lor.

d) La o intensitate a cîmpului electric suficient de ridicată, apare fenomenul străpungerii între contacte, chiar fără micşorarea distanţei dintre ele. Acesta este cazul eclatorilor din generatoarele de curenţi de înaltă frecvenţă prin scîntei (de obicei peste 300 V).

În afară de aceşti parametri principali mai intervine şi caracterul impedanţelor din circuitul electric, dacă acestea sînt pur chimice sau conţin elemente capacitive, respectiv inductive.

2. Solicitările mecanice sînt condiţionate de forţa de presare statică a contactelor (presiunea unitară pe suprafaţă), distanţa maximă a deschiderii contactelor, de viteza mişcării (solicitări dinamice) şi de durata relativă a deschiderii în raport cu închiderea. Influenţează de asemenea glisarea suprafeţelor de contact în timpul acţionării contactelor de rupere şi condiţiile de ungere.

3. Solicitările chimice sînt determinate de natura, temperatura, presiunea şi conţinutul de umezeală a atmosferei înconjurătoare şi de starea de curăţenie a suprafeţelor de contact.

Aparatul de încercat la electroeroziune trebuie să reproducă aproape toate condiţiile de exploatare enumerate mai sus. Este evident că un singur aparat nu permite realizarea tuturor acestor condiţii. A fost construit deocamdată un prototip care satisface solicitările medii (pentru contacte în circuitele electrice ale motoarelor, pentru telecomenzi feroviare etc.) (fig. 8 şi 9).

Caracteristicile aparatului :

Sursa de curent 1—100 V, 0—20 A curent continuu, şi 1—300 V, 0—10 A curent alternativ ; frecvenţa întreruperilor 5—60/s ; deschiderea contactelor 0,5—3 mm.

Repartizarea timpilor relativi de deschidere şi închidere se poate regla. Schimbarea tabletelor şi reglarea este uşoară , forţa de apăsare 10—1000 g.

Evaluarea rezultatelor încercărilor constă în :

1. Determinarea schimbării de greutate a contactelor pentru un anumit regim de funcţionare, separat pentru contactul mobil şi cel fix, eventual pentru anod sau catod.

2. Determinarea rezistenţei de contact la începutul, mijlocul şi sfîrşitul încercării cu ajutorul instrumentelor electrice din montajul instalaţiei (tabela 4).

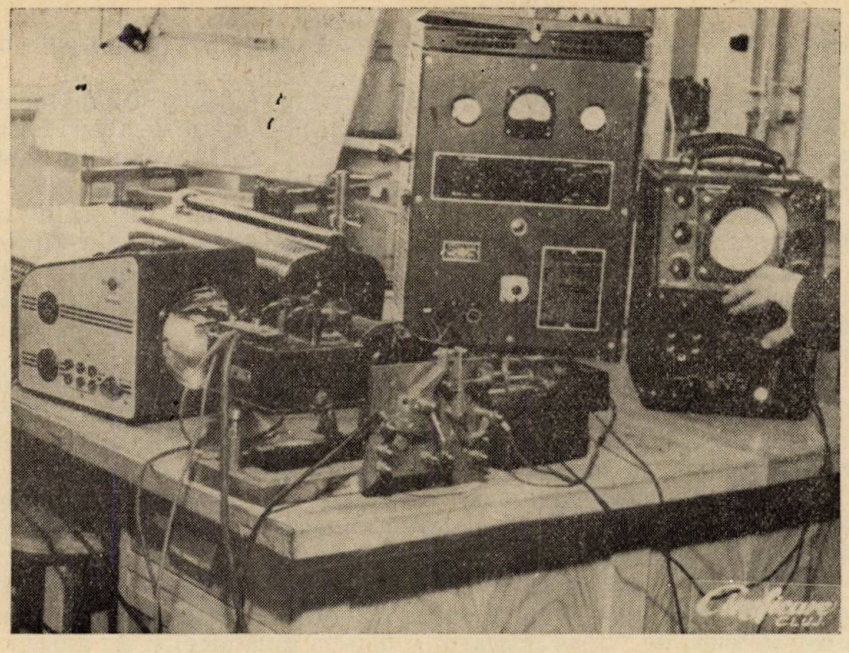


Fig. 8. — Instalație pentru încercarea tabletelor de contact la electroeroziune.

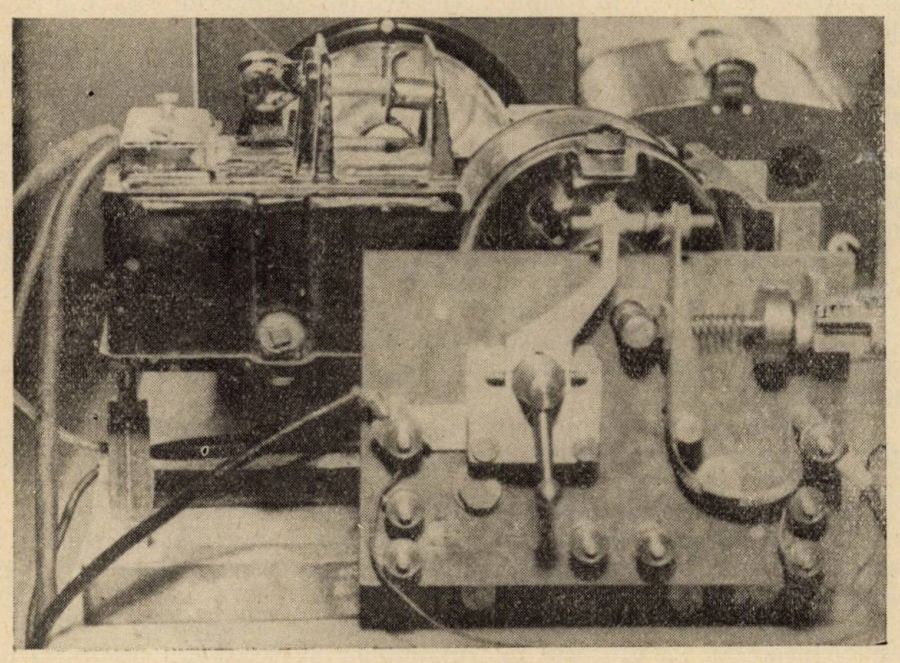


Fig. 9. — Instalație pentru încercarea tabletelor de contact la electroeroziune. Detaliu.

Tabela 4

Compoziția %		Polaritatea	Variația greutății mg	Rezistența de contact Ω	
				La început	La sfîrșit
90 W	10 Ag	anodă catodă	1,9 2,0	0,008	0,2
80 W	20 Ag	anodă catodă	0,3 2,2	0,05	0,06
70 W	30 Ag	anodă catodă	0,3 1,8	0,008	0,02
90 W	10 Cu	anodă catodă	2,1 2,4	0,03	0,09
80 W	20 Cu	anodă catodă	0,5 2,8	0,04	0,09
70 W	30 Cu	anodă catodă	0,4 1,9	0,02	0,12

3. Controlul suprafețelor uzate ale tabletelor după încercare, cu ajutorul microscopului.

4. Controlul calității întreruperilor și conectărilor în timpul funcționării contactelor, cu ajutorul unui osciloscop catodic.

În tabela 4 sînt arătate rezultatele încercărilor pentru o frecvență a întreruperilor de 30Hz, cu durata unui ciclu de 33 milisecunde (din care durata închiderii 14 milisecunde și a deschiderii 19 milisecunde) pentru un curent de 2 A și tensiune de 24 V, după 500 000 de întreruperi.

CONCLUZII

1. Dintre materialele de contact realizate, rezultatele mai bune la presiuni mici le-au dat cele pe bază de W-Ag din punctul de vedere al compactității și rezistenței la solicitări în condiții de lucru. Contactele din W-Cu au prezentat în schimb durități mai mari și o compactitate foarte bună la presiuni mari. Urmează să continue fabricarea de contacte în fază semiindustrială pentru solicitări mijlocii.

2. Metoda de sinterizare prin curenți de înaltă frecvență este adecvată pentru fabricarea contactelor puternic solicitate pe bază de wolfram pur. Rezultatele obținute — deși nu definitive — au fost concludente.

3. Realizarea de aparataj și utilaj pentru încercarea contactelor la electroeroziune va permite acumularea de noi date experimentale în ceea ce privește compararea contactelor fabricate cu cele de import și alegerea materialelor cu proprietăți optime.

Laboratorul de metalurgia pulberilor
Institutul politehnic Cluj

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СПЕКАЕМЫХ КОНТАКТНЫХ ПЛАСТИНОК ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Исследовались условия изготовления путем спекания контактных пластинок электропрерывателей. В качестве исходного материала был принят порошок металлического тунгстена, спекаемый в водородной атмосфере с последующей импрегнацией медью или металлическим серебром. Было установлено, что пластинки из W—Ag дают лучшие с точки зрения компактности и прочности результаты в обычных условиях эксплуатации. Однако пластинки из W—Cu имеют большую твердость и хорошую компактность при больших давлениях.

Указывается, что нагрев т.в.ч. (до 2 000—2 500°) дает хорошие результаты при изготовлении контактных пластинок из чистого тунгстена, работающих подбольшой нагрузкой.

Описывается лабораторная установка для контрольного испытания контактных пластинок на электрическую эрозию.

ОБЪЯСНЕНИЯ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Устройство для спекания т.в.ч. вольфрамных контактных пластинок.
Рис. 2. — Пластинка W—Cu. Микроструктура; 20 % Cu; 6 т/см²; спекание при 1 050°; нетравленный шлиф. × 200.
Рис. 3. — Пластинка W—Cu. Микроструктура; 30 % Cu; 4 т/см²; спекание при 1 100°; нетравленный шлиф. × 200.
Рис. 4. — Пластинка W—Cu. Микроструктура; 20 % Cu; 1,5 % Ni; 8 т/см² спекание при 1 050°; нетравленный шлиф. × 200.
Рис. 5. — Пластинка W—Ag. Микроструктура; 30 % Ag; 6 т/см²; спекание при 1 000°; нетравленный шлиф. × 200.
Рис. 6. — Пластинка W—Ag. Микроструктура; 20 % Ag; 4 т/см²; спекание при 1 000°; травленный шлиф. × 200.
Рис. 7. — Пластинка W—Ag. Микроструктура; 30 % Ag; 6 т/см²; спекание при 1 000°; травленный шлиф. × 200.
Рис. 8. — Установка для испытания контактных пластинок на электроэрозию.
Рис. 9. — Установка для испытания контактных пластинок на электроэрозию. Деталь.

RECHERCHES SUR L'ÉLABORATION, PAR FRITTAGE, DES PIÈCES DE CONTACT POUR LES CIRCUITS ÉLECTRIQUES

RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les conditions de l'élaboration par frittage des pièces pour les circuits électriques de rupture, en partant des poudres de wolfram métallique, frittées dans une atmosphère d'hydrogène et imprégnées, ultérieurement, soit de cuivre, soit d'argent métallique. Ils

ont constaté que les pièces en W — Ag donnent de meilleurs résultats au point de vue de la compacité et de la résistance, dans des conditions déterminées de fonctionnement. Par contre, les pièces en W — Cu possèdent des duretés plus élevées et une bonne compacité aux grandes pressions.

Le chauffage à haute fréquence (de 2 000 à 2 500° C) donne de bons résultats dans la fabrication des pièces de contact en wolfram pur, devant subir de fortes sollicitations en service.

Les auteurs décrivent, enfin, l'installation qu'ils ont réalisée en laboratoire, pour contrôler la manière dont les pièces de contact se comportent à l'électroérosion.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Dispositif pour le frittage des tablettes de wolfram par courants de haute fréquence.

Fig. 2. — Tablette de W—Cu. Microstructure. 20% Cu, 6 t/cm², frittage à 1 050°C, non attaqué; 200 ×.

Fig. 3. — Tablette de W—Cu. Microstructure. 30% Cu, 4 t/cm², frittage à 1 100°C, non attaqué; 200 ×.

Fig. 4. — Tablette de W—Cu. Microstructure. 20% Cu, 1,5% Ni, 8 t/cm², frittage à 1050°C, non attaqué; 200 ×.

Fig. 5. — Tablette de W—Ag. Microstructure. 30% Ag, 6 t/cm², frittage à 1 000°C non attaqué; 200 ×.

Fig. 6. — Tablette de W—Ag. Microstructure. 20% Ag, 4 t/cm², frittage à 1 000°C, attaqué; 200 ×.

Fig. 7. — Tablette de W—Ag. Microstructure. 30% Ag, 6 t/cm², frittage à 1 000°C, attaqué; 200 ×.

Fig. 8. — Installation pour l'essai à l'électroérosion des tablettes de contact.

Fig. 9. — Installation pour l'essai à l'électroérosion des tablettes de contact. Détail.

BIBLIOGRAFIE

1. AGTE C., *Capacitatea de sinterizare a pulberilor metalice în special a wolframului.* I.D.T. 1953.
2. BURTYN W.. *Elektrische Kontakte und Schaltvorgänge, I.* Springer, Berlin, 1942.
3. DOMȘA A., MÜLLER G., BERECZKY T., KOVÁCS ST. *Asupra folosirii încălzirilor prin curenți de înaltă frecvență pentru sinterizarea pulberilor metalice și în special a celor refractare.* Studii și cercetări de metalurgie, **II**, 1957, *1—2.*
4. DOMȘA A., COLAN H., *Câteva dintre problemele studiului metalografic al pieselor sinterizate din pulberi metalice.* Studii și cercetări de metalurgie, **II** 1957, *1—2.*
5. KIEFFER R., HOTOP W., *Métallurgies des poudres.* Dunod, Paris, 1947.
6. KREKELER K., *Versuche über die Anwendung der induktiven Erwärmung zum Sintern von hochschmelzenden Metallen, etc.* Westdeuscher Verlag, Köln-Opladen, 1953.
7. ZAIMOVSKI A. S., UZOV V. V., *Metale și aliaje electrotehnice.* Ed. energetică de Stat, București 1954.

CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA UNEI METODE PENTRU DIMENSIONAREA CAPSELOR DE SIGURANȚĂ LA LAMINOARE

DE

S. BERCU și I. DRĂGAN

Capsele de siguranță sînt piese speciale care au rolul de a se distruge primele în cazul unei supraîncărcări a liniei de laminare. Ele se interpun între șuruburile de presare și portlagărele cilindrilor de laminor.

Sînt cunoscute mai multe tipuri de capse dintre care semnalăm trei mai uzuale :

a) Capse de siguranță tip taler (denumite în practica uzinelor noastre capse tip oală).

b) Capse de siguranță cu buloane.

c) Capse de siguranță cu placă supusă forfecării, (utilizate în ultimul timp).

Capsele de primul tip sînt cele mai vechi și au încă o largă răspîndire. În țările cu o tehnică înaintată, ele au fost în bună parte înlocuite și astăzi nu mai sînt folosite decît în cazul laminoarelor mici.

Cu toate dezavantajele mari pe care le prezintă aceste capse, înlocuirea lor la liniile de laminare de la noi a început de abia în ultimii ani.

Cauza principală care a îngreunat înlocuirea acestor capse de siguranță este faptul că în literatura de specialitate nu se indică vreo metodă cu ajutorul căreia să se poată determina forța la care trebuie dimensionate capsele de siguranță, cu toate că ele fac parte din elementele principale ale cajei de lucru.

În majoritatea cazurilor, alegerea forței în funcție de care se dimensionează capsele de siguranță se face arbitrar, pe bază de tatonări și acest fapt explică de ce în practica uzinelor sînt cazuri de rupere frecventă a capselor de siguranță, precum și cazuri inverse cînd ele au o rezistență prea mare în dauna cilindrilor de lucru, care sînt astfel expuși ruperii.

În lucrarea de față, autorii încearcă să indice o metodă originală capabilă de a determina cu suficientă precizie forța la care trebuie dimen-

sionată capsa de siguranţă, în funcţie atît de caracteristicile liniei de laminare, cît şi de calibrajul existent.

Revenind la primul tip de capsă de siguranţă (fig. 1) menţionăm principalele lui dezavantaje :

Calculul de rezistenţă al capselor tip taler prezintă un caracter convenţional, prin faptul că atît calculul de rezistenţă la încovoiere cît şi la forfecare se poate face numai în mod aproximativ.

Valoarea eforturilor la încovoiere se obţine numai dacă se admite asimilarea capsei cu o placă subţire liberă, încărcată în mod uniform.

Avînd în vedere faptul că cele mai puternice eforturi de încovoiere vor fi în centrul suprafeţei interioare a capsei de siguranţă, putem considera [1]

$$\sigma = 0{,}4\frac{P}{s^2},$$

în care

P — forţa aplicată la capsă,
s — grosimea capsei.

Tensiunile maxime de forfecare se vor găsi pe periferia suprafeţei inferioare a capsei de siguranţă şi vor fi

$$\tau = \frac{P}{\pi\, ds},$$

în care d este diametrul circumferinţei de contact între şurubul de presare şi capsă.

Din cele de mai sus se vede cît de aproximative sînt aceste calcule şi anume : *a*) grosimea capsei este destul de apreciabilă faţă de diametrul relativ redus al acestui tip de capsă şi deci nu reprezintă o placă subţire ; *b*) la calculul capsei ar trebui să se ţină seama de încărcarea la care are loc ruperea ei, iar relaţiile adoptate sînt valabile numai în cazul solicitărilor care nu depăşesc limita de proporţionalitate.

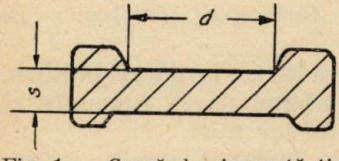


Fig. 1. — Capsă de siguranţă tip taler.

În practică, în general, dimensionarea acestor capse, se face pe baza unor relaţii empirice, în funcţie de diametrul şurubului de presare.

Capsele de siguranţă tip taler sînt piese turnate obişnuit din fontă şi uneori în cazul unor solicitări mari (exemplu la laminoarele de tablă) din oţel.

Faptul că ele sînt piese turnate, reprezintă un mare dezavantaj, deoarece proprietăţile mecanice diferă foarte mult de la o piesă la alta în funcţie de calitatea turnării, astfel încît două capse dimensionate identic pot avea rezistenţe diferite.

La laminoarele mari, capsele de siguranţă tip taler tind a fi înlocuite cu capse de siguranţă cu buloane.

La aceste capse, piesa care se distruge este un bulon solicitat la întindere. Partea inferioară a capsei constă din două piese strînse între ele cu ajutorul a două buloane. Mijlocul acestor buloane se crestează, aici trebuind să se producă ruperea atunci cînd solicitările trec de o anumită limită.

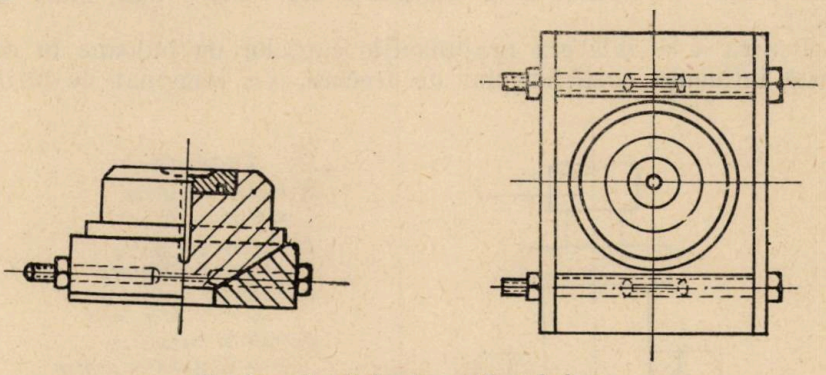


Fig. 2. — Capsă de siguranță cu buloane.

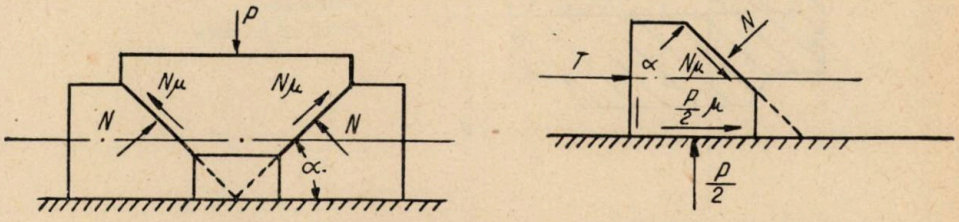


Fig. 3. — Forțele care acționează asupra penelor capsei de siguranță cu buloane.

Forța care acționează asupra buloanelor, în funcție de presiune pe una din fețele inferioare ale capsei de siguranță, se determină cu ajutorul relației [1] (fig. 3).

$$T = N \sin \alpha - N \mu \cos \alpha - \frac{P}{2} \mu$$

în care N este forța aplicată normal pe suprafața penei inferioare,

α — unghiul de înclinație al suprafeței penei față de orizontală,

μ — coeficientul de frecare.

Ținînd seama de condiția de echilibru a penei superioare a capsei, forța N poate fi determinată din ecuația

$$N = \frac{P}{2(\cos\alpha + \mu \sin \alpha)},$$

de unde rezultă că forța care acționează asupra bulonului va fi

$$T = \frac{P}{2} [\operatorname{tg}(\alpha - \varphi) - \mu],$$

φ fiind unghiul de frecare.

Așa cum se vede din ecuația de mai sus, acest tip de capse prezintă și ele un dezavantaj, deoarece încărcarea la care pot rezista nu este determinată în mod suficient, întrucît ea depinde de coeficientul de frecare, ale cărui valori pot diferi. Acest coeficient de frecare are o influență redusă asupra forței P, atunci cînd unghiul α are valori mai mari (în jur de 45°).

Pentru a se înlătura neajunsurile capselor cu buloane în ceea ce privește influența coeficientului de frecare, s-a imaginat de curînd [2]

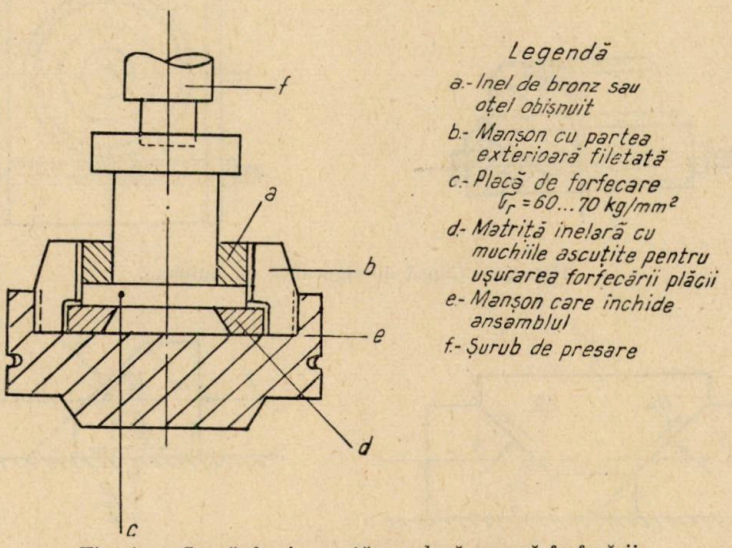


Fig. 4. — Capsă de siguranță cu placă supusă forfecării.

un tip de capse în care elementul supus distrugerii este o placă solicitată la forfecare (fig. 4).

Acest tip de capse se compune dintr-un inel de bronz sau oțel (a), un manșon cu partea exterioară filetată (b), o placă care se foarfecă la depășirea efortului admisibil, (confecționată dintr-un oțel cu $\sigma_r = 60...$ $...$ 70 kg/mm²) (c), o matriță inelară care are muchiile ascuțite pentru ușurarea forfecării plăcii, (d) un manșon care închide ansamblul prevăzut pentru înșurubare cu găuri exterioare (e) (executat din oțel cu $\sigma_r = 38$ kg/mm²). În figura 4, f reprezintă șurubul de presare.

Dimensionarea plăcii se face pe baza relației

$$h = \frac{P}{p \cdot \tau},$$

în care

p — este perimetrul plăcii de forfecare,
h — înălțime plăcii de forfecare,
τ — rezistența plăcii la forfecare.

Atît în cazul capselor de siguranță cu buloane cît și în cazul capselor cu placă supusă forfecării, caracteristicile mecanice ale pieselor care urmează să se rupă la depășirea eforturilor limită (bulonul, respectiv placa) pot fi cu suficientă exactitate determinate inițial.

Principala greutate în dimensionarea capselor de siguranță constă însă în determinarea forței maxime (forța P) a cărei depășire în timpul procesului de laminare trebuie să producă distrugerea capsei.

Unii laminoriști determină această forță în funcție de rezistența admisibilă a fusului cilindrului.

Dacă această premisă poate fi valabilă numai în unele cazuri la laminoarele de tablă, ea nu poate fi aplicată în nici un caz la laminoarele de profile.

Pentru a arăta cît de greșită este metoda de determinare a forței P în funcție de rezistența admisibilă a fusului cilindrului, vom analiza chiar cazul unei caje de la un laminor de tablă subțire.

Dimensiunile cilindrilor de lucru sînt următoarele :

diametrul cilindrului, $D = 680$ mm,
lungimea tăbliei, $L = 1\,500$ mm,
diametrul fusului, $d_f = 510$ mm,
lungimea fusului, $l_f = 420$ mm.

Valoarea reacțiunilor din fusuri, rezultate din momentele maxime admisibile în tăblie și fus, sînt

$$A_{\text{fus}} = \frac{0,1 \cdot d_f^3 \, \sigma_{ai}}{\frac{l_f}{2}} = \frac{0,1 \cdot 51^3 \cdot 600}{21} = 377 \text{ t},$$

$$A_{\text{tăblie}} = \frac{0,1 \cdot D^3 \, \sigma_{ai}}{\frac{a}{2}} = \frac{0,1 \cdot 68^3 \cdot 600}{96} = 195,6 \text{ t}.$$

Din aceste calcule se vede clar că dacă forța P pentru dimensionarea capsei s-ar determina în funcție de rezistența fusurilor, ea ar fi de aproximativ de două ori mai mare decît forța admisibilă pentru tăblia cilindrului.

Calculul forței P în funcție de rezistența fusurilor s-ar putea aplica numai în acele cazuri în care raporturile între diametrul cilindrului, diametrul fusului și lungimea între axele șuruburilor de presare ar fi de așa natură, încît reacțiunea minimă la fusuri, să fie dată de momentul ce ia naștere în secțiunea de trecere, de la fus la tăblie.

Cum în practica laminoarelor, în prezent există tendința de a mări raportul între diametrul fusului și diametrul cilindrului, probabilitatea, ca forța P pentru dimensionarea capselor de siguranță să fie determinată de rezistența fusurilor, este foarte mică.

La laminoarele de profile, problema determinării forței P la care trebuie dimensionate capsele, prezintă aspecte mult mai complexe.

Să luăm cazul unei caje pregătitoare $D = 650$ mm, a cărei calibrare a cilindrilor de lucru este redată în figura 5.

Determinarea reacţiunilor admisibile maxime se face cu ajutorul relaţiei

$$A = \frac{0{,}1\, D^3 \sigma_{ai}}{x},$$

în care A (B) este reacţiunea admisibilă în fus (A în fusul din stînga şi B în fusul din dreapta),

D — diametrul în secţiunea considerată,

σ_{ai} — rezistenţa admisibilă a materialului din care sînt confecţionaţi cilindri,

x — distanţa de la secţiunea ce se ia în considerare pînă la unul din axele şuruburilor de presare (A respectiv B).

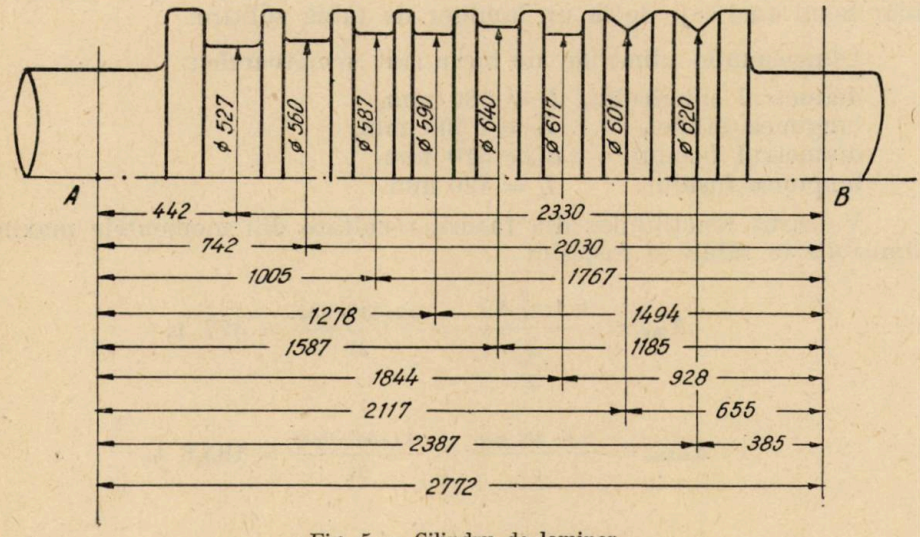


Fig. 5. — Cilindru de laminor.

Efectuînd calculele pentru cazul amintit şi adoptînd o rezistenţă admisibilă la încovoiere pentru cilindri de 1 000 kg/cm², rezultă următoarele valori pentru reacţiunile A şi B:

$$A_1 = \frac{0{,}1 \cdot 52{,}7^3 \cdot 1\,000}{44{,}2} = 332\,000 \text{ kg} = 332 \text{ t},$$

$$B_1 = \frac{0{,}1 \cdot 52{,}7^3 \cdot 1\,000}{233} = 63\,000 \text{ kg} = 63 \text{ t},$$

$$A_2 = \frac{0{,}1 \cdot 56^3 \cdot 1\,000}{74{,}2} = 236\,000 \text{ kg} = 236 \text{ t},$$

$$B_2 = \frac{0{,}1 \cdot 56^3 \cdot 1\,000}{203} = 86\,800 \text{ kg} = 86{,}8 \text{ t},$$

$$A_3 = \frac{0{,}1 \cdot 58{,}7^3 \cdot 1\,000}{100{,}5} = 199\,000 \text{ kg} = 199 \text{ t},$$

$$B_3 = \frac{0{,}1 \cdot 58{,}7^3 \cdot 1\,000}{176{,}7} = 114\,000 \text{ kg} = 114 \text{ t},$$

$$A_4 = \frac{0{,}1 \cdot 59^3 \cdot 1\,000}{127{,}8} = 161\,000 \text{ kg} = 161 \text{ t},$$

$$B_4 = \frac{0{,}1 \cdot 59^3, \cdot 1\,000}{149{,}4} = 137\,000 \text{ kg} = 137 \text{ t},$$

$$A_5 = \frac{0{,}1 \cdot 64^3 \cdot 1\,000}{158{,}7} = 165\,500 \text{ kg} = 165{,}5 \text{ t},$$

$$B_5 = \frac{0{,}1 \cdot 64^3 \cdot 1\,000}{118{,}5} = 222\,000 \text{ kg} = 222 \text{ t},$$

$$A_6 = \frac{0{,}1 \cdot 61{,}7^3 \cdot 1\,000}{184{,}4} = 143\,000 \text{ kg} = 143 \text{ t},$$

$$B_6 = \frac{0{,}1 \cdot 61{,}7^3 \cdot 1\,000}{92{,}8} = 254\,000 \text{ kg} = 254 \text{ t},$$

$$A_7 = \frac{0{,}1 \cdot 60{,}1^3 \cdot 1\,000}{211{,}7} = 103\,000 \text{ kg} = 103 \text{ t},$$

$$B_7 = \frac{0{,}1, \cdot 60{,}1^3 \cdot 1\,000}{65{,}5} = 332\,000 \text{ kg} = 332 \text{ t},$$

$$A_8 = \frac{0{,}1 \cdot 62^3 \cdot 1\,000}{238{,}7} = 100\,000 \text{ kg} = 100 \text{ t},$$

$$B_8 = \frac{0{,}1 \cdot 62^3 \cdot 1\,000}{38{,}5} = 620\,000 \text{ kg} = 620 \text{ t}.$$

În urma calculelor efectuate, se vede că forța P la care trebuie dimensionată capsa de siguranță este $A_4 = 161$ t. Această forță îndeplinește ambele condiții de care trebuie să ținem seama la alegerea forței P și anume :

a) Nu există o altă forță mai mare la care să poată fi dimensionată capsa fără să existe pericolul de rupere a cilindrilor. Într-adevăr, dacă am alege o forță mai mare de 161 tone, ar exista pericolul de rupere a cilindrului în dreptul calibrului 4, deoarece reacțiunea maximă în axul șurubului de presare dată de momentul admisibil în dreptul acestui calibru este de 161 t.

b) Dimensionarea capsei în funcție de această forță asigură cilindrul în cazul oricărei depășiri a forțelor de laminare pentru toate calibrele. Într-adevăr, dacă am lua în considerare oricare alt calibru, se vede din rezultatele obținute în calcule, că momentele admisibile din aceste calibre dau în toate cazurile una din reacțiuni, mai mare decît reacțiunea maximă dată de momentul admisibil, în calibrul 4.

Rezultă în concluzie că forţa P care trebuie luată în considerare la dimensionarea capselor de siguranţă *se alege în funcţie de rezistenţa admisibilă a cilindrilor şi anume, această forţă va fi egală cu cea mai mică reacţiune, din reacţiunile cele mai mari, rezultate din momentele admisibile ale secţiunilor din calibre.*

Alegerea forţei P însă devine mult mai complicată în cazul cînd la aceeaşi cajă de lucru se utilizează mai multe garnituri de cilindri cu calibraje diferite. Este cazul uzual al cajelor de lucru de la trenurile finisoare şi uneori de la trenurile pregătitoare.

În această situaţie se pot adopta două soluţii :

a) Utilizarea unor capse de siguranţă dimensionate pentru fiecare garnitură de cilindri în parte, în funcţie de calibrajul cilindrilor şi calitatea materialelor din care sînt confecţionaţi aceştia.

b) Utilizarea aceleiaşi capse pentru fiecare cajă în parte, indiferent de calibrajul cilindrilor. În acest caz însă, la alegerea forţei P, trebuie să se ţină seama de toate reacţiunile date de momentele admisibile, în dreptul calibrelor tuturor garniturilor de cilindri, utilizate la aceeaşi caje de lucru.

Acest calcul devine mult mai complicat dacă ţinem seama şi de faptul că dimensiunile capselor de siguranţă trebuie verificate şi în funcţie de schemele de laminare.

Dimensionarea capselor de siguranţă nu este completă dacă dimensiunile acestora nu sînt verificate de către forţele de laminare ce iau naştere în timpul trecerii materialului printre cilindri.

Această verificare se poate face în felul următor :

Se determină forţele de laminare printr-una din metodele cunoscute. Odată ştiute aceste forţe, se determină reacţiunile ce iau naştere în axele şuruburilor de presare.

Condiţia ce se cere este ca nici una din aceste reacţiuni să nu fie mai mare decît forţa P dată de rezistenţa admisibilă a cilindrilor de lucru.

La unele calibraje existente la noi, în urma unor verificări făcute de autori, a rezultat că în multe cazuri forţele de laminare rezultate în calibrele din imediata apropiere a fusurilor dau reacţiuni ce depăşesc valoarea reacţiunii admisibile, pentru dimensionarea capsei de siguranţă (determinată în funcţie de rezistenţa admisibilă a cilindrilor), cu toate că aceste forţe de laminare sînt mult inferioare forţelor admise de rezistenţa cilindrilor.

Aceasta explică şi dece la aceste caje avem, fie ruperi de cilindri, fie ruperi de capse.

În cazul cînd capsele de siguranţă nu sînt verificate de forţele de laminare, atunci fie că se adoptă un alt calibraj a cilindrilor de lucru, fie că la calculul forţei P pentru dimensionarea capsei se ia în considerare σ_{02} (în loc de rezistenţa admisibilă).

De altfel, autorii consideră că pentru calculul capselor de siguranţă (spre deosebire de verificarea cilindrilor) este suficient dacă se adoptă un coeficient de siguranţă de 2,5...3,5 faţă de rezistenţa la rupere, aceasta pe considerentul că depăşirea eforturilor admisibile în secţiunile cele mai periculoase nu are caracterul unui fenomen frecvent ci întîmplător.

Totuși, cu toate că la dimensionarea capselor de siguranță trebuie urmărită utilizarea unei singure dimensiuni de capse pentru fiecare cajă în parte, indiferent dacă are una sau mai multe garnituri de cilindri cu calibre diferite, se pot ivi cazuri cînd utilizarea unui număr prea variat de cilindri la aceeași cajă face imposibilă alegerea judicioasă a unei capse unice pentru toate garniturile. Cu atît mai puțin este însă posibilă alegerea unei singure dimensiuni de capsă pentru un tren de laminare compus din mai multe caje, așa cum se utilizează în prezent la laminoarele de profile de la noi din țară.

Studiile efectuate de autori pentru diferite linii de laminare au demonstrat că dimensionarea unei capse unice pentru mai multe caje de lucru este practic imposibilă de realizat, fără a face compromisuri și anume: dimensionînd capsa la o forță care să fie mai mare decît unele reacțiuni date de momentele maxime admisibile în dreptul unor calibre și deci cilindrul să lucreze în condiții de laminare, în care capsa să fie supradimensionată pentru aceste calibre.

Din cele arătate, se vede că alegerea forței P pentru dimensionarea capsei de siguranță reprezintă o problemă destul de complexă în special pentru cazul laminoarelor de profile.

Tratarea simplistă a capselor de siguranță duce în cele mai dese cazuri, la dimensionarea lor în așa fel, încît ele pierd prin aceasta principala lor caracteristică și anume, aceea de a avea rolul unor elemente de siguranță.

Se vede din cele arătate cît de greșită devine în consecință dimensionarea capselor numai în funcție de rezistența admisibilă a fusurilor cilindrilor sau pe bază de tatonări.

Avantajul metodei descrisă în prezenta lucrare, de dimensionare a capselor de siguranță, în funcție de reacțiunile date de momentele maxime ale cilindrului și de verificarea lor la forțele de laminare (utilizînd fie σ_{02} fie σ_{ai}), este că, plecînd de la premise științifice, rolul lor de elemente de siguranță se asigură pe deplin.

Laboratorul de deformații plastice
Institutul politehnic
București

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТОДА РАСЧЕТА ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫХ СТАКАНОВ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе авторы приводят собственный метод достаточно точного определения силы давления P, на которую должен быть расчитан предохранительный стакан.

Приводятся типы предохранительных стаканов, используемых в настоящее время на существующих в стране прокатных станах, причем даются положительные и отрицательные стороны каждого типа.

В то же время авторы дают критический анализ используемых в настоящее время методов определения силы давления, на которую расчитываются предохранительные стаканы, указывая насколько ошибочными являются как методы определения силы давления P в зависимости от допускаемого сопротивления шейки валка, так и определение этого давления „на ощупь".

Авторы предлагают определять силу давления P как в зависимости от характеристики прокатного стана, так и в зависимости от применяемой схемы прокатки.

Для большей наглядности в работе приведены и практические примеры.

В заключение авторы обсуждают вопрос использования этих же стаканов на рабочих многовалковых разнокалиберных клетях, а так же и на многоклетьевых линиях прокатных станов.

Рассматривается также возможность расчета предохранительных стаканов в зависимости от $б_{02}$ вместо $б_{ai}$.

ОБЪЯСНЕНИЯ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Предохранительный стакан дискового типа.
Рис. 2. — Предохранительный стакан на болтах.
Рис. 3. —Силы, действующие на шпонки предохранительных стаканов болтового типа.
Рис. 4. — Предохранительный стакан с плитой, работающей на срез.
Рис. 5. — Валок прокатного стана.

CONTRIBUTION À L'ÉLABORATION D'UNE MÉTHODE POUR LA DÉTERMINATION DES DIMENSIONS DES BOÎTES DE SÛRETÉ DES LAMINOIRS

RÉSUMÉ

Dans ce travail les auteurs présentent une méthode originale, permettant de déterminer avec une précision suffisante la force P par rapport à laquelle doit être dimensionnée la boîte de sûreté.

Ils décrivent les types de boîtes actuellement employées aux laminoirs existant dans la République Populaire Roumaine, tout en indiquant les avantages et les désavantages de chaque type.

Les auteurs font en même temps l'analyse critique des méthodes actuellement utilisées pour déterminer la force par rapport à laquelle sont dimensionnées les boîtes de sûreté et montrent combien sont erronées les méthodes pour déterminer cette force P, en fonction de la résistance admissible de l'arbre du cylindre, de même que la détermination de cette force par tâtonnements.

Dans cette nouvelle étude, les auteurs proposent que la force P soit déterminée non seulement en fonction des caractéristiques du laminoir, mais aussi en fonction des schémas de laminage employés.

L'étude est accompagnée de la description de quelques cas tirés de la pratique courante, pris comme exemples.

En conclusion, les auteurs discutent, en outre, le problème de l'emploi des mêmes boîtes dans le cas des cages de travail à plusieurs jeux de cylindres, de différents calibres, ainsi que l'utilisation d'une même boîte dans le cas d'un train de laminoir à plusieurs cages de travail.

Ils discutent également la possibilité de calculer les boîtes de sûreté en fonction de σ_{02} ou bien de σ_{ai}.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Boîte de sûreté type plateau.
Fig. 2. — Boîte de sûreté à boulons.
Fig. 3. — Forces qui agissent sur les clavettes de la boîte de sûreté à boulons.
Fig. 4. — Boîte de sûreté à plaque soumise au cisaillement.
Fig. 5. — Cylindre de laminoir.

BIBLIOGRAFIE

1. A. I. ȚELICOV, *Instalații de laminoare*. Ed. tehnică, București, 1952.
2. H. HOFF, T. DAHL, *Walzen und Kalibrieren*. Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1954.

CONTRIBUȚII LA TEORIA CONCENTRĂRII SUBSTANȚELOR MINERALE UTILE PRIN ZEȚAJ

DE

LUIGI DOBRESCU

Concentrarea prin zețaj este una dintre cele mai vechi metode pentru prepararea substanțelor minerale utile. Răspîndirea zețajului este foarte largă, metoda aplicîndu-se atît în cazul minereurilor cît și a cărbunilor. Pînă la apariția concentrării cu medii dense, zețajul era aproape singura metodă de concentrare a minereurilor feroase și neferoase care se prezentau în asociații grosolane (dimensiuni peste 1—2 mm). Aproape 80% din producția mondială de cărbuni spălați era dată de instalațiile de zețaj. În ultimii ani, datorită introducerii în practica preparării mineralelor a separării cu medii dense, importanța zețajului a scăzut parțial. Prin descoperirea zețajului cu înaltă frecvență, metoda a căpătat însă un nou avînt, ea introducîndu-se și în practica concentrării minereurilor fin asociate, și a celor aluvionare.

Datorită importanței deosebite pe care o are practica zețajului în tehnica preparării, mulți cercetători și-au consacrat o mare parte din studiile lor pentru elaborarea unei teorii a zețajului. Cu toate acestea se poate afirma că pînă în prezent n-a fost stabilită o teorie unitară care să explice cu suficientă precizie, fenomenele complexe care au loc în zețaj.

Pentru ilustrarea acestei afirmații voi da cîteva exemple sugestive.

Una dintre problemele cele mai importante ale zețajului este clasarea preliminară. Pentru stabilirea acestei clasări au fost întreprinse numeroase studii.

Conform unei concepții vechi bazate pe concluziile teoretice a lui Rittinger în ceea ce privește căderea liberă a corpurilor în medii fluide, clasarea preliminară în cazul zețajului hidraulic, trebuie să fie făcută

BUDAPESTI MŰSZAKI KÖZPONTI KÖNYVTÁRA 1848

cu un coeficient al scării sitelor egal sau mai mic cu coeficientul de simptoticitate dat de relația

$$q = \frac{d_1}{d_2} = \frac{\delta_2 - 1}{\delta_1 - 1}, \tag{1}$$

în care

d_1 = diametrul grăunților care au densitatea δ_1,
d_2 = diametrul grăunților care au densitatea $\delta_2 (\delta_2 > \delta_1)$.

Încă de la emiterea acestei teorii s-au constatat nepotriviri cu practica. Ulterior, injustețea ei a fost demonstrată teoretic [1], [2] și practic. S-a obiectat în special faptul că în zețaj grăunții de minereu nu cad liber, ci se stînjenesc reciproc fapt care face ca rezultatele practice să fie diferite de cele teoretice.

Ținînd seama de căderea stînjenită a grăunților, mulți cercetători printre care Richards, Munroe, Finkey, Liascenko, Gaudin, Smecikov, Vinogradov, Hvan și alții au încercat să emită o teorie mai completă a zețajului, prin care să se explice posibilitatea separării materialelor clasate în limite largi. Astfel, conform teoriei emise de Finkey [3] clasarea preliminară necesară zețajului hidraulic trebuie făcută cu un coeficient al scării sitelor dat de relația

$$q = \frac{d_1}{d_2} = \frac{\delta_2 - 1}{\delta_1 - 1} \sqrt{\frac{(\delta_2 - \cdot)}{2(\delta_1 - 1)}}. \tag{2}$$

Din această relație, stabilită pe baza unor supoziții foarte complexe, reiese că cu cît diferența de greutate specifică dintre sorturile ce se separă este mai mică, cu atît clasarea trebuie să fie mai strînsă. Nici această relație nu a fost confirmată de practică.

O altă problemă a zețajului foarte dezbătută a fost stabilirea ecuației mișcării grăunților.

Una din teoriile cele mai cunoscute în acest domeniu a fost emisă de Finkey.

Conform acestei teorii, separarea materialului se produce datorită mișcării cu viteze diferite a grăunților de dimensiuni și densități diferite în mașina de zețaj. Viteza de deplasare a grăunților v este egală cu

$$v = w + \theta v_0 \mp \frac{a}{2 g_0} \theta v_0, \tag{3}$$

în care

w = viteza apei,
θ = coeficientul care depinde de stînjenire,
v_0 = viteza limită de cădere a grăunților,
a = accelerația grăunților,
g_0 = gravitația hidrostatică $= g\left(1 - \frac{1}{\delta}\right)$.

În cazul a doi grăunți de aceeași formă, viteza lor de mișcare depinde în special de viteza limită de cădere, specifică fiecărui diametru și material în parte. Conform teoriei lui Finkey, grăunții cu viteze limite de cădere mai mari se așază după un număr oarecare de pulsații la partea inferioară a patului de zețaj, în timp ce grăunții care au viteze limită mai mici se așază deasupra.

Practica a dovedit că această teorie este insuficientă [4]. Pentru corectare s-a propus să se țină seama și de alți parametri care nu fuseseră luați în considerare. Dintre acești parametri mai importanți sînt : accelerația fluidului care joacă un rol important în prima fază a ridicării apei în compartimentul sitei și forțele mecanice care intervin datorită acțiunii reciproce a grăunților minerali. Într-o lucrare teoretică P. V l a d [5], analizînd forțele care intervin în zețaj ajunge la o ecuație a mișcării grăunților de forma

$$m_1 \frac{dv}{dt} = m_1 g - m_1' g - m_1' \dot{V}_1 + m_1 \dot{V} \pm \psi_{st} d^2 \rho V^2 \pm P_m , \qquad (4)$$

în care

m_1 = masa grăuntelui,
m_1' = masa fluidului deslocuit de grăunte,
$\dot{V}_1$ și $\dot{V}$ = accelerațiile fluidului și ale grăuntelui,
$\frac{dv}{dt}$ = accelerația grăuntelui,
ψ_{st} = coeficientul de rezistență în cazul căderii stînjenite,
P = densitatea fluidului,
V = viteza relativă a grăuntelui,
P_m = forțele de acțiune reciprocă între grăunții minerali.

Această formulă greu de aplicat, nu se deosebește esențial de aceea dată de Finkey. Introducerea forțelor de acțiune reciprocă în analiza procesului de zețaj nu corectează decît în parte deficiențele teoriei lui Finkey, cum recunoaște chiar P. V l a d. Cu toate acestea sînt cercetători [6] care consideră forțele de acțiune reciprocă între grăunți atît de importante încît neglijează total forțele hidrodinamice în analiza fenomenelor care intervin în zețaj.

O serie de cercetători remarcînd deficiențele arătate mai sus, au căutat să explice zețajul ca și cum grăunții denși s-ar mișca după legile obișnuite ale căderii, într-un mediu dens format din masa grăunților și fluidul de separație. Pînă în prezent nu s-a emis însă o teorie închegată ca să explice modul cum se formează mediul fluid și cum se comportă el la separarea grăunților.

S-a încercat conform acestei teorii să se explice zețajul prin faptul că fenomenul stratificării trebuie să se supună celui de-al doilea principiu al termodinamicii și prin urmare energia potențială a sistemului în timpul stratificării trebuie să scadă. Conform acestei teorii, diferența dintre

energia potențială înainte și după stratificare (ΔE) poate fi exprimată prin una din formulele următoare :

$$\Delta E = F \frac{h_1 h_2}{2} \left[\frac{\gamma_1}{\sigma_1} - \frac{\gamma_2}{\sigma_2} \right], \tag{5}$$

$$\Delta E = \frac{ab(\gamma_1 - \gamma_2)}{100\ \gamma - \gamma_f}, \tag{6}$$

în care

h_1 = înălțimea materialului greu după separare,
h_2 = înălțimea materialului ușor după separare,
γ_1 = densitatea materialului greu,
γ_2 = densitatea materialului ușor,
γ = densitatea medie a solidelor,
γ_f = densitatea fluidului,
σ_1 și σ_2 = coeficienții de înfoiere a materialelor respective,
F = secțiunea celulei de zețaj,
a și b = procente volumetrice din materialul greu și ușor.

Deoarece ΔE trebuie să fie pozitiv reiese că pentru stratificare este necesar ca $\gamma_1 > \gamma_2$.

Această teorie are deficiențele tuturor teoriilor termodinamice care arată sensul, însă nu condițiile în care se produce un fenomen. Ea permite să se explice de ce este posibil să se producă separarea prin zețaj a grăunților de densități diferite fără o clasare preliminară, însă nu arată condițiile în care se produce fenomenul, ceea ce din punct de vedere practic este extrem de important.

Din expunerea sumară a principalelor concepții despre zețaj, reiese clar, așa cum am afirmat mai sus, că pînă în prezent teoria acestei metode nu este încă pusă la punct.

După părerea noastră principala cauză a deficiențelor vechilor teorii este că nu se ține seama de importanța formării patului de zețaj de către masa de grăunți și fluid în care fiecare grăunte se deplasează ca într-un lichid omogen. Principala problemă a zețajului este, după părerea noastră, stabilirea legilor formării acestui pat cu caracteristice proprii. Teoria pe care ne-am propus s-o elaborăm în această lucrare se axează tocmai pe această problemă.

După cum se știe zețajul constă în esență din mișcarea unui amestec de grăunți într-un curent de fluid ascendent și descendent a cărui viteză variază periodic de la un minim la un maxim și invers. Stratificarea se bazează pe diferența de rezistență pe care o opune la căderea grăunților de minereu patul format prin suspensia de material în apă, care se găsește în mașina de zețaj.

După părerea noastră fenomenele care au loc pot fi grupate în două categorii distincte.

1) Formarea prin suspensia grăunților în fluidul de zețaj, a unui pat fluidizat cu proprietăți de mediu dens omogen.

2) Mișcarea grăunților de minereu în patul format.

Aceste două fenomene se produc simultan.

În ceea ce privește patul fluidizat putem considera că se formează prin trei procese elementare care se succed în felul următor :

Primul proces cu care începe ciclul de zețaj, constă în mișcarea fluidului cu viteze mici prin material, fără să provoace o deplasare relativă a grăunților, iar pierderea de presiune datorită frecării între particulele solide și fluid este inferioară celei corespunzătoare greutății stratului de particule.

Pe măsură ce viteza fluidului crește, pierderea de presiune crește și ea, iar stratul de material începe să se umfle, să expandeze. Înălțimea stratului crește în acest al doilea proces de la valoarea inițială H_0, la o valoare finală H. Cu cît viteza este mai mare cu atît stratul va expanda mai mult și cu atît mai sus se va ridica nivelul superior al particulelor fluidizate în curentul de fluid.

Al treilea proces elementar este acela al menținerii stratului expandat la înălțimea atinsă. Acest fenomen se datorește creșterii frecării dintre fluid și particule pînă la o valoare suficient de mare încît particulele să nu se mai sprijine între ele ci să fie susținute de fluid. Pierderea de presiune a fluidului este cu atît mai mare cu cît înălțimea inițială a stratului solid este mai mare, respectiv cu cît viteza de curgere a fluidului este mai mare. Nivelul stratului fluidizat variază cu viteza fluidului. Deși particulele se mișcă în stratul fluidizat, din punctul de vedere al teoriei formării stratului fluidizat, ele pot fi considerate ca imobile, toată mișcarea care are loc putînd fi raportată la mediul fluid.

După perioada de fluidizare, urmează revenirea patului la înălțimea inițială, și scurgerea apei printre grăunți, fără deplasarea lor, procese similare cu cel de expandare și cu primul proces elementar.

Mișcarea efectivă a particulelor în pat, care constituie cel de-al doilea fenomen al zețajului, poate fi considerată ca o deplasare a particulelor într-un fluid cvasi omogen constituit din patul fluidizat.

Patul fluidizat opune o rezistență care depinde de aceiași parametri ca și în cazul fluidelor adevărate, însă are și două caracteristici specifice [7] și anume : *a*) rezistența la pătrunderea particulelor descrește în anumite limite cu agitarea, și *b*) la o anumită agitație rezistența este maximă pentru particulele care au dimensiuni mai mici ca aceea medie a amestecului de particule și mai mare ca a spațiilor interstițiale dintre ele. Rezultă din aceste două caracteristici dependența mișcării particulelor în patul fluidizat și de dimensiunea golurilor dintre particule, deci de porozitatea patului.

Pentru exprimarea matematică a fenomenului formării patului fluidizat ne-am folosit de teoria lui S m i r n o v [8] privitoare la curgerea fluidelor prin strate fluidizate. După această teorie patul fluidizat se formează prin procese similare cu cele care se produc în zețaj și anume curgerea fluidului prin stratul de material, expandarea stratului și menținerea nivelului superior al stratului la înălțimea atinsă prin expandare.

Conform teoriei lui Smirnov întreaga mișcare care produce fluidizarea este raportată la fluid, particulele fiind considerate imobile. Fenomenul stratificării poate fi descris sub forma unei dependențe funcționale între următoarele zece variabile : viteza de mișcare a fluidului,

densitatea mediului fluid, densitatea particulelor, viscozitatea mediului, pierderea de presiune, dimensiunile particulelor fluidizate, dimensiunea liniară medie a sitei de zețaj, înălțimea inițială a stratului de particule, înălțimea stratului de particule fluidizate și accelerația gravitației.

În cazul zețajului, problema fluidizării diferă parțial de cazul obișnuit. Deosebirea principală față de fluidizarea propriu-zisă este că în zețaj viteza curentului de fluid variază în mod alternativ de la o valoare maximă pozitivă pînă la una maximă negativă și viceversa. Datorită acestei variații, nivelul patului de grăunți variază continuu. Totuși pentru considerente teoretice putem admite că între anumite limite ale vitezei fluidului, nivelul patului de zețaj rămîne pentru o anumită perioadă practic la o valoare constantă H.

Deoarece dimensiunea și densitatea particulelor sînt diferite vom admite pentru simplificarea problemei pentru totalitatea grăunților care constituie patul o densitate medie δ egală cu media ponderată a densităților tuturor grăunților, și o dimensiune medie ce poate fi calculată printr-una din metodele cunoscute.

Ținînd seama de cele expuse mai sus vom adopta următoarele notații :

w = viteza reală a fluidului,
δ = densitatea medie a grăunților,
ρ = densitatea fluidului,
μ = viscozitatea fluidului,
Δ_p = pierderea de presiune,
D = dimensiunea medie liniară a sitei de zețaj,
d_m = dimensiunea medie a particulelor,
H_0 = înălțimea inițială a patului de zețaj,
H = înălțimea finală a patului fluidizat,
g = accelerația gravitației.

Toate cele zece variabile sînt exprimate prin trei unități de măsură (CGS).

În conformitate cu teorema π a analizei dimensionale, legătura între aceste zece variabile este determinată prin șapte criterii și simplexuri de similitudine.

Pentru determinarea curgerii fluidului prin patul de zețaj în primul proces în care stratul rămîne nemișcat, ne-am folosit de ecuația lui Javoronkov, dată în lucrarea lui Smirnov

$$\mathcal{E}u = C\, Re^n\, G_1^P, \tag{7}$$

în care

C este un coeficient fără dimensiuni,
G_1 = un criteriu al similitudinii geometrice egal cu d/D,
$\mathcal{E}u$ = criteriul lui Euler dat de relația

$$\mathcal{E}u = \frac{\Delta_p}{\rho w^2}, \tag{8}$$

$\mathcal{R}e$ = este criteriul lui Reynolds egal cu

$$\mathcal{R}e = \frac{d_m\, w\rho}{\mu}. \tag{9}$$

După J a v a r o n k o v C este egal cu 200 pentru $\mathcal{R}e < 50$, cu 7,6 pentru $\mathcal{R}e = 60-7\,000$ și cu 1,3 pentru $\mathcal{R}e > 7\,000$. Valoarea indicelui n este

pentru $\mathcal{R}e < 50$, $n = -1$,
pentru $\mathcal{R}e = 60-7\,000$, $n = -0{,}2$,
pentru $\mathcal{R}e > 7\,000$, $n = 0$.

Valoarea lui p depinde de asemenea de regimul de curgere. S m i r n o v a găsit pentru $\mathcal{R}e = 60-7\,000$ o valoare a lui $p = 0{,}5$.

În cazul zețajului se tratează în general materiale cu $\mathcal{R}e > 7\,000$. De aceea considerăm că este mai aproape de realitate, să se ia în acest caz pentru n valoarea 0, iar $C = 1{,}3$.

În cazul zețajului cu înaltă frecvență, $\mathcal{R}e$ poate avea valori mai mici ca 7 000. Și în acest caz se poate admite cu suficientă exactitate pentru n valoarea 0 dacă se ia pentru C valoarea 4. În medie vom putea lua pentru C valoarea 2,7, pentru n valoarea 0, iar pentru $\mathcal{E}u$ expresia

$$\mathcal{E}u = 2{,}7\left(\frac{d_m}{D}\right)^p . \tag{10}$$

Pentru mișcarea apei în al doilea proces elementar al fluidizării, S m i r n o v admite ecuația

$$\mathcal{R}e = C_2\,\mathcal{A}t^{0,5}\left(\frac{H_0}{D}\right)^{0,33} , \tag{11}$$

în care $\mathcal{A}t$ este criteriul lui Arhimede constituit din criteriul lui Galileu ($\mathcal{G}a$) și simplexul lui Arhimede

$$\mathcal{A}t = \mathcal{G}a\,\frac{\rho-\delta}{\rho} = \frac{d_m^3\rho^2\,g}{\mu^2}\cdot\frac{\delta-\rho}{\rho} . \tag{12}$$

Al treilea proces elementar poate fi reprezentat printr-o ecuație similară cu deosebirea că în loc de similitudinea geometrică H_0/D folosim H/D.

Vom avea prin urmare ecuația

$$\mathcal{R}e = C_3\,\mathcal{A}t^{0,5}\left(\frac{H}{D}\right)^{0,33} . \tag{13}$$

Valorile lui C_2 și C_3 au fost determinate de S m i r n o v experimental.

Dacă reprezentăm toate fenomenele patului fluidizat putem caracteriza întregul proces conform teoriei ecuațiilor criteriale printr-o singură ecuație, care reprezintă produsul celor trei ecuații ale proceselor elementare. S m i r n o v a dat pe baze teoretice și experimentale pentru patul fluidizat ecuația

$$\mathcal{E}u = 8.58\,f\,\mathcal{R}e^{-2,2}\,\mathcal{A}t\left(\frac{d}{D}\right)^{0,5}\left(\frac{H_0}{D}\right)^{0,33}\left(\frac{H}{D}\right)^{0,33} , \tag{14}$$

în care d este diametrul grăuntelui, iar f un coeficient de formă.

Conform celor spuse mai sus la producerea patului de zeţaj au loc două procese elementare din prima categorie, două procese elementare din categoria a doua şi unul din categoria a treia. Ţinînd seama de relaţiile stabilite pentru fiecare proces elementar, ecuaţia patului de zeţaj va putea să fie exprimată prin relaţia

$$\mathcal{E}u = fC\,\mathcal{R}e^{-2}\,\mathcal{A}r\left(\frac{d_m}{D}\right)^{p}\left(\frac{H_0}{D}\right)^{0,33}\left(\frac{H}{D}\right)^{0,33}. \tag{15}$$

Valorile exacte ale lui C şi ale lui p pot fi determinate, dacă se doreşte experimental.

Ţinînd seama de rezultatele lui S m i r n o v şi de caracteristicile patului de zeţaj, putem admite cu suficientă exactitate pentru C o valoare de aproximativ 10 iar pentru p o valoare egală cu 1/2—1/3.

Factorii de similitudine geometrică sînt egali aproximativ cu

$$\left(\frac{d_m}{D}\right)^{1/3}\left(\frac{H_0}{D}\right)^{1/3}\left(\frac{H}{D}\right)^{1/3} = \frac{d_m^{1/3}\,H_0^{1/3}\,(H_0+h)^{1/3}}{D},$$

în care h este amplitudinea pulsaţiei apei.

Înlocuind aceste valori în ecuaţia (15) găsim următoarea expresie pentru ecuaţia patului de zeţaj :

$$\mathcal{E}u = 10\,f\,\mathcal{R}e^{-2}\,\mathcal{A}r\,d_m^{1/3}\,\frac{H_0^{1/3}(H_0+h)^{1/3}}{D}. \tag{16}$$

Patul de zeţaj se comportă ca un fluid omogen. Rezultă că el va opune la mişcarea unui corp o rezistenţă ψ care poate fi exprimată prin relaţia

$$\psi = \frac{\pi}{6}\,\mathcal{R}e^{-2}\,\mathcal{A}r. \tag{17}$$

Valorile lui $\mathcal{R}e^2$ şi $\mathcal{A}r$ le scoatem din ecuaţia patului de zeţaj. Vom avea

$$\mathcal{R}e^2 = 10\,f\,\mathcal{E}u^{-1}\,\mathcal{A}r\,\frac{d_m^{1/3}\,H_0^{1/3}\,(H_0+h)^{1/3}}{D}, \tag{18}$$

$$\mathcal{A}r = 10^{-1}\,f^{-1}\,\mathcal{E}u\,\mathcal{R}e^2\,\frac{D}{d_m^{1/3}\,H_0^{1/3}\,(H_0+h)^{1/3}}. \tag{19}$$

Înlocuind aceste valori în ecuaţia lui ψ găsim

$$\psi = \frac{\pi}{6} - \frac{10^{-1}f^{-1}\mathcal{E}u\,\mathcal{R}e^2\,\dfrac{D^2}{d_m^{1/3}\,H_0^{1/3}\,(H_0+h)^{1/3}}}{10\,f\mathcal{E}u^{-1}\mathcal{A}r\,\dfrac{d_m^{1/3}\,H_0^{1/3}\,(H_0+h)^{1/3}}{D}}, \tag{20}$$

sau

$$\psi = \frac{\pi}{6}10^{-2}\,f^{-2}\,\mathcal{E}u^2\,\mathcal{R}e^2\,\mathcal{A}r^{-1}\,\frac{D^2}{d_m^{2/3}H_0^{2/3}(H_0+h)^{2/3}}. \tag{21}$$

Dacă înlocuim în această ecuație valorile lui Eu, Re și Ar date de relațiile (8), (9) și (12) găsim

$$\psi = K_1 \left(\frac{\Delta_p}{\rho w^2}\right)^2 \left(\frac{d_m\, w\rho}{\mu}\right)^2 \cdot \frac{\mu^2}{d_m^3 \rho^2 g} \cdot \frac{\rho}{\delta - \rho} \cdot \frac{D^2}{d_m^{2/3} H_0^{2/3} (H_0 + h)^{2/3}}, \tag{22}$$

în care $K_1 = \dfrac{\pi}{600\, f^2}$.

Prin simplificare se obține

$$\psi = K_1 \frac{(\Delta p)^2}{\rho^2 w^2} \cdot \frac{\rho}{(\delta - \rho)\, d_m g} \cdot \frac{D^2}{d_m^{2/3} H_0^{2/3} (H_0 + h)^{2/3}}. \tag{23}$$

Pierderea de presiune poate fi exprimată prin relația

$$\Delta p = (H_0 + h)\ (\delta - \rho) g\ (1 - m), \tag{24}$$

în care m este porozitatea stratului de zețaj.
Astfel că vom avea

$$\psi = \frac{\pi}{600} f^2 \cdot \frac{(\delta - \rho)\, g (1 - m)^2}{w^2 \rho\, d_m^{5/3}} \cdot \frac{(H_0 + h)^{4/3} D^2}{H_0^{2/3}}. \tag{25}$$

Din această ecuație rezultă că rezistența patului de zețaj depinde de aceeași parametri ca și rezistența fluidelor omogene și în plus de porozitatea materialului și amplitudinea pulsațiilor (deci de agitare) precum și de o serie de parametri geometrici (înălțimea stratului de material și dimensiunea suprafeței sitei).

O dată stabilite ecuațiile patului fluidizat se poate deduce ușor ecuația căderii grăunților în acest pat care se comportă așa cum am arătat ca un fluid staționar omogen.

Rezistența ψ pe care o opune patul fluidizat la mișcarea unui grăunte este egală cu

$$\psi = \frac{\pi d}{6 V_0^2} \frac{(\Delta - \gamma)}{\gamma} g, \tag{26}$$

în care

V_0 este viteza de cădere a grăunților în patul staționar,
Δ = densitatea grăuntelui
d = dimensiunea grăuntelui
γ = densitatea patului fluidizat.

Înlocuind valoarea lui ψ cu cea dată de ecuația (25) vom avea

$$\frac{\pi}{600} f^2 \frac{(\delta - \rho) g\ (1 - m)^2}{w^2 \rho d_m^{5/3}} \frac{(H_0 + h)^{4/3} D^2}{H_0^{2/3}} = \frac{d}{6 V_0^2} \frac{(\Delta - \gamma)}{\gamma} g. \tag{27}$$

Din această egalitate rezultă că

$$V_0 = \frac{10}{f} w \frac{d_m^{5/6} H_0^{1/3}}{(H_0 + h)^{2/3} D (1 - m)} \sqrt{d \frac{(\Delta - \gamma)}{(\delta - \rho)} \frac{\rho}{\gamma}}. \tag{28}$$

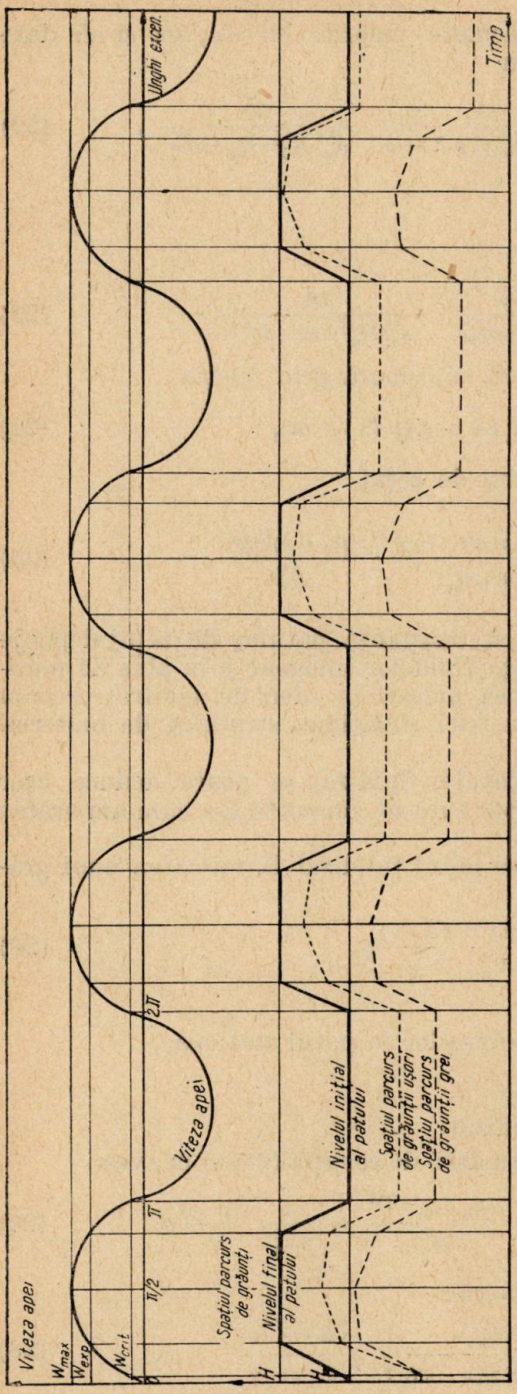


Fig. 1. Mișcarea grăunților în zețaj

Viteza absolută de deplasare a grăunților față de mișcarea apei este dată de relația

$$\overline{V} = \overline{V}_0 - \overline{w}. \qquad (29)$$

Din relațiile de mai sus rezultă că viteza cu care cad grăunții în patul de zețaj este cu atît mai mare cu cît :

— viteza fluidului este mai mare,

— diferența dintre densitatea grăunților și cea aparentă a patului este mai mare,

— diferența dintre densitatea medie a grăunților și cea a fluidului este mai mică,

— raportul dintre densitatea fluidului și a mediului este mai mare,

— diametrul grăunților este mai mare,

— porozitatea este mai mare.

Din ecuațiile care caracterizează fenomenele care au loc în zețaj, putem urmări ușor cu ajutorul unei diagrame ca cea din figura alăturată, cum se produce separarea grăunților.

Pentru simplificare am considerat că mișcarea apei este produsă cu ajutorul unui piston acționat cu bielă-manivelă, deci are o viteză care variază sinusoidal.

Concluziile noastre sînt valabile ori care ar fi variația vitezei apei.

În diagramă, în partea superioară se arată variația vitezei apei, iar la cea inferioară, variația aproximativă a spațiului parcurs de grăunți în funcție de timp.

În prima fază cînd viteza apei variază de la 0 la viteza critică (w—critic) patul rămîne nemișcat. În perioada cînd viteza apei crește de la w_{cr} la w_{exp} (viteza de expandare), patul se umflă de la înălțimea H_0 la H.

În perioada a doua, cînd patul rămîne expandat, grăunții se vor deplasa în sus pînă ce viteza ajunge la viteza maximă w_m apoi vor cădea viteză relativ mică (pînă ce viteza apei ajunge la w_{exp}). Din acest moment, căderea se va face cu o viteză din ce în ce mai mare, pînă ce patul revine la înălțimea inițială H_0. Din acest moment grăunții ajunși într-un anumit loc în pat nu vor mai putea cădea mai departe chiar dacă viteza apei își schimbă sensul și crește din ce în ce mai mult, deoarece rezistența pe care o opune patul contractat este foarte mare. Mișcarea grăunților va începe cînd viteza va ajunge din nou la valoarea w_{cr}.

Este evident că pentru a se produce o separare netă a doi grăunți cu diametre și densități diferite este necesar ca ei să se depărteze unul de altul. Aceasta înseamnă că deplasarea lor medie se produce în sensuri diferite și anume grăunții ușori se vor deplasa în sus iar cei grei în jos. Ca să fie posibil acest lucru trebuie ca raportul dintre variațiile vitezelor absolute de cădere a grăunților ușori și a celor grei să fie egal sau mai mic decît zero. În acest caz vom avea relația

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} = \frac{\left(10 \dfrac{d_m^{5/6} H_0^{1/3}}{f(H_0+h)^{2/3} D(1-m)} \sqrt{d_1 \dfrac{(\Delta_1-\gamma)}{(\delta-\rho)} \dfrac{\rho}{\gamma}} - 1\right) \Delta w}{\left(10 \dfrac{d_m^{5/6} H_0^{1/3}}{f(H_0+h)^{2/3} D(1-m)} \sqrt{d_2 \dfrac{(\Delta_2-\gamma)}{(\delta-\rho)} \dfrac{\rho}{\gamma}} - 1\right) \Delta w} \leqslant 0. \quad (30)$$

Această inegalitate este posibilă dacă

$$\frac{10}{f} d_m^{5/6} H_0^{1/3} \sqrt{d_1 \frac{(\Delta_1-\gamma)}{(\delta-\rho)} \frac{\rho}{\gamma}} \leqslant (H_0+h)^{2/3} D(1-m) \leqslant \frac{10}{f} d_m^{5/6} H_0^{1/3} \sqrt{d_2 \frac{(\Delta_2-\gamma)}{(\delta-\rho)} \frac{\rho}{\gamma}}. \quad (31)$$

Din relația (31) se poate determina valoarea coeficientului scării sitelor clasării preliminare zețajului, care este egal cu

$$\frac{d_1}{d_2} \leqslant \frac{\Delta_2-\gamma}{\Delta_1-\gamma}.$$

Ecuațiile stabilite mai sus, permit să se determine relații importante și între alți parametri, care influențează zețajul, cum ar fi de exemplu durata zețajului, mișcarea apei, dimensiunile optime ale sitei și patului de zețaj etc.

Aceste probleme vor fi tratate într-o lucrare separată.

CONCLUZII

Cercetările de laborator şi rezultatele de uzină au arătat că teoriile existente pînă în prezent asupra zeţajului sînt insuficiente.

Pornind de la ideea că separarea grăunţilor în zeţaj se produce într-un pat fluidizat, am elaborat o nouă teorie care constă în esenţă din următoarele :

1) Zeţajul se produce prin două fenomene esenţiale şi anume : formarea patului fluidizat şi căderea grăunţilor în acest pat.

2) Formarea patului fluidizat are loc în trei etape : curgerea lichidului prin stratul imobil de grăunţi, expandarea stratului şi menţinerea acestuia în suspensie (fluidizarea).

3) Patul în suspensie format se comportă ca un lichid omogen imobil, în interiorul căruia fiecare grăunte are posibilitatea să se deplaseze conform legilor de cădere în lichide omogene.

4) Pentru fiecare din cele două fenomene principale ale zeţajului au fost stabilite ecuaţiile matematice care permit să se determine parametri care influenţează zeţajul.

5) S-a putut stabili că separarea grăunţilor se produce în perioadele de expandere, fluidizare şi de revenirea patului fluidizat şi s-a calculat care este viteza cu care cad grăunţii în pat.

6) S-a stabilit coeficientul scării sitelor clasării preliminare la care poate avea loc zeţajul.

7) Formulele stabilite pentru zeţaj permit determinarea şi altor parametri ca : cea mai potrivită mişcare a apei, înălţimea stratului de zeţaj, dimensiunea sitei, durata de zeţaj etc.

Considerăm că teoria stabilită este valabilă nu numai în cazul zeţajului, ci poate fi aplicată pentru toate metodele de concentrare gravitaţionale, în care se produce un pat fluidizat cum ar fi de exemplu concentrarea în medii dense, în curent ascendent şi chiar unele metode de concentrare în curent laminarc. Problema care se pune în fiecare caz în parte constă în stabilirea condiţiilor specifice în care are loc mişcarea grăunţilor.

К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛЕЗНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПУТЕМ ОТСАДКИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Автор считает, что отсадка происходит путем двух основных явлений, а именно: образования разжиженного слоя и падения зерен в этот слой. Образование разжиженного слоя происходит в три этапа: протекание жидкости через неподвижный слой зерен, расширение слоя и сохранение его во взвешенном состоянии (разжижение). Образовавший-

ся слой ведет себя как неподвижная гомогенная жидкость, характеризующаяся сопротивлением $\psi = f/Re, Ar/$, где Re и Ar являются критериями Рейнольдса и Архимеда.

Внутри смеси каждое зерно имеет возможность передвигаться согласно законам падения в жидкость со скоростью, дающейся соотношением:

$$V_0^2 = \frac{\pi d}{6\psi} \cdot \frac{\Delta\gamma}{\gamma} g.$$

Из уравнений разжиженного слоя и скорости падения зерен можно установить условия, при которых происходит отделение зерен.

Новая теория, установленная для отсадки, может быть применима и в случае других гравитационных методов, если учитываются специальные условия, при которых происходит отделение.

CONTRIBUTION À LA THÉORIE DE LA CONCENTRATION DES SUBSTANCES MINÉRALES UTILES PAR SETZAGE

RÉSUMÉ

L'auteur considère que le setzage est produit par deux phénomènes essentiels, à savoir : la formation d'un lit fluidifié et la chute des grains sur ce lit. La formation du lit fluidifié se produit en trois étapes : l'écoulement du liquide à travers la couche immobile de grains, l'expansion de la couche et son maintien en suspension (la fluidification). Le lit ainsi formé se comporte comme un liquide homogène, immobile, caractérisé par une résistance $\psi = f(Re, Ar)$ où *Re* et *Ar* sont les critériums de Reynolds et d'Archimède.

A l'intérieur du lit, chaque grain a la possibilité de se déplacer, conformément aux lois de la chute dans les liquides, à une vitesse donnée par la relation

$$V_0^2 = \frac{\pi d}{6\psi} \cdot \frac{\Delta\gamma}{\gamma} g$$

Les équations du lit fluidifié et de la vitesse de chute des grains permettent de déterminer les conditions dans lesquelles se produit la séparation des grains.

La nouvelle théorie, établie pour le setzage peut être appliquée aux autres méthodes gravitationnelles aussi, pourvu qu'on tienne compte des conditions spécifiques dans lesquelles la séparation respective se produit.

BIBLIOGRAFIE

1. L. PRANDTL, O. G. Tieltjens, *Fundamentals of Hydro- and Aeromecanics.* Mc Graw-Hill Book Co.-New York, 1939.
2. M.A. GAUDIN, *Principles of Mineral Dressing.* Ed. Mc Graw-Hill Book co., New York, 1939.
3. I. FINKEY *Die wissenschaftlichen Grundlagen der nassen Erzaufbereitung.* Berlin, 1924.
4. B. FRUMOSU, *Noi teorii asupra preparării cărbunilor prin zețaj.* Revista minelor, *10* (1954), 387.
5. P. VLAD, *Analiza forțelor care acționează asupra grăuntelui mineral în procesul zețajului.* Revista minelor, *4*, 155 (1954).
6. V. B. NEVSKI, *Intensificarea muncii asupra teoriei metodelor gravimetrice de preparare,* I.D.T., 1953.
7. A. TAGGART, *Handbook of Mineral Dressing.* Ed. John Wiley, New York, 1948.
8. SMIRNOV, LI DE EP, *Probleme de chimizare a cărbunelui și de fluidizare.* Institutul de studii romîno-sovietic, 1955, 19.
9. D. M. MINȚ, *Probleme de chimizare a cărbunelui și de fluidizare.* Institutul de studii romîno-sovietic, 1955, 52.

METODE DE DETERMINARE A CONTRACȚIEI FONTELOR

DE

L. SOFRONI și C. COSNEANU

Metoda de determinare a proprietăților de contracție a fontelor și oțelurilor nu este standardizată și din acest motiv datele din literatură asupra acestor proprietăți sînt foarte diferite și contradictorii.

Standardizarea acestei metode ar contribui în mare măsură la combaterea defectelor de contracție legate de natura metalului turnat (goluri de retasură, crăpături la cald și la rece), la micșorarea tensiunilor interne remanente, precum și la stabilirea adaosurilor de contracție la piesele turnate în diferite condiții de frînare a acesteia. În același timp ar duce la o explicare mai aprofundată a procesului de contracție și a factorilor ce-l influențează, precum și a procesului de grafitizare.

Prezentăm mai jos metoda de determinare a contracției și aparatele folosite în acest scop la Centrul de cercetări metalurgice.

DETERMINAREA CONTRACȚIEI LINIARE LIBERE

Valoarea contracției liniare libere se determină cu ajutorul unui aparat care se bazează pe principiul deplasării libere a unui capăt al probei, deplasare care este înregistrată prin diverse metode. Acest aparat a fost construit în mai multe variante, care se deosebesc unele de altele prin modul de transmitere al mișcării liniare de la probă la înregistrator și prin precizia acestor înregistrări.

Pentru determinarea contracției liniare libere a fontelor, se folosesc două tipuri de aparate*) cu poziția orizontală și verticală a bolțurilor [1], [2].

---

*) Aparatele pentru determinarea contracției liniare libere au fost executate în atelierul mecanic al Centrului de cercetări metalurgice, de un colectiv condus de maistrul Olaru Simion.

Prima variantă a aparatului de determinare a contracției liniare libere este arătată în figura 1.

Aparatul constă dintr-o cutie metalică (de aluminiu) *11*, de care este fixat la un capăt un indicator *1* (ceas comparator) cu diviziuni de 0,01 mm. În cutia *11*, se așază rama de formare *13*, în care este formată proba *12*, de dimensiunile 25 × 25 × 300 mm. Deasupra ramei de turnare se găsesc două cărucioare mobile dintre care unul *3*, vine în contact prin tija *2* cu axul indicatorului *1*, iar celălalt cărucior este fixat de peretele cutiei *11*

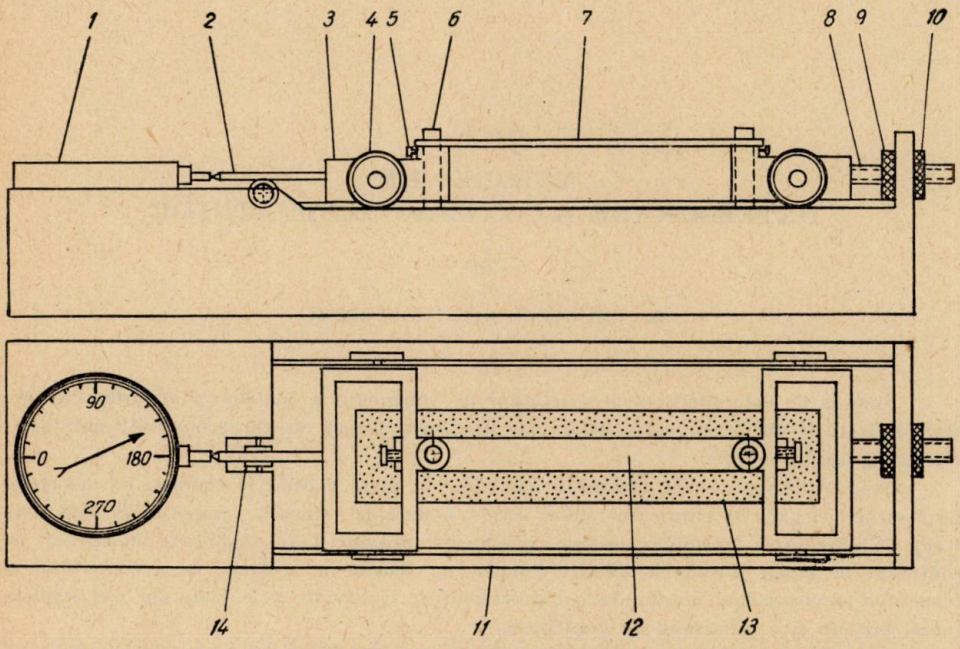


Fig. 1. — Schema aparatului pentru determinarea contracției liniare libere, tip 1.

1 — indicator; *2* — tije intermediară; *3* — corpul cărucior ului; *4* — rotița cărucior ului; *5* — șurub de strîngerea bolțului; — bolțul; *7* + rigla etalon; *8* — tijă filetată; *9* + piuliță de avans; *10* — piuliță de fixare; *11* — corpul aparatului; *12* — epruvetă; *13* — rama de formare a eprubetei; *14* — rotiță de rulare.

cu ajutorul tijei filetate *8*, avînd două piulițe *9* și *10* de fixare. În fiecare din aceste două cărucioare se așază bolțurile *6* care intră în formă pe o adîncime de 13—15 mm, iar capetele superioare ies afară cu 8—10 mm față de cărucior. Distanța dintre centrul bolțurilor de 200 mm este fixată cu ajutorul riglei de control *7*, care se introduce pe capetele superioare ale bolțurilor *6* cu o precizie de 0,1 mm. Înainte de scoaterea riglei de control de pe bolțuri aparatul se așază în poziție inițială, adică prin tija cărucior ului din față susținută de rotița *14* se apasă asupra tijei indicatorului astfel ca axul acestuia să facă vreo 5—6 ture. În această poziție se fixează cărucior ul din spate de peretele cutiei, cu ajutorul celor două piulițe *9* și *10*. Cărucior ul din față ca să fie împins înapoi se fixează în poziția de lucru cu ajutorul a două pene, care în momentul solidificării primei pojghițe din probă, se îndepărtează. Aparatul poate fi așezat în orice loc din laborator sau turnătorie, cu condiția de a i se asigura o poziție orizontală.

Cu ajutorul acestui aparat se poate determina pe lîngă contracția finală (totală) a probei și variația acestei contracții în timp, adică dilatarea inițială, contracția anteperlitică, dilatarea

eutectoidă şi contracţia postperlitică, ceea ce indică direct procesele fizico-chimice (procesele de grafitizare, transformări fizice, degajări de gaze etc.) care au loc în timpul solidificării şi răcirii pieselor turnate din orice metal.

Contracţia liniară începe să fie înregistrată de aparat aproximativ în momentul cînd în pojghiţa exterioară în curs de solidificare, se găseşte o cantitate de fază lichidă nu mai mare de 15%.

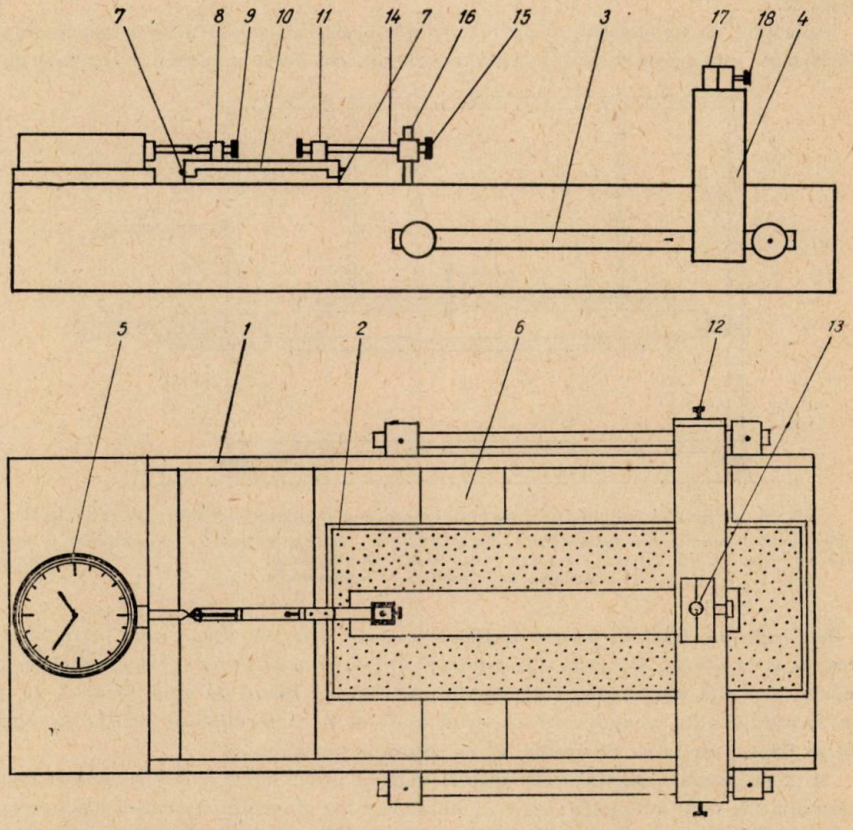


Fig. 2. — Schema aparatului pentru determinarea contracţiei liniare libere, tip 1 (modificat).
1 — corpul aparatului; *2* — rama de formare; *3* — tijă de sprijin pentru culisarea suportului *4*; *4* — suportul bolţului fix; *5* — indicator; *6* — talpa de sprijin; *7* — lamă elastică; *8* — şurub de bază; *9* — şurub de reglare; *10* — şasiu de sprijin; *11* — şurub de bază; *12* — şurub de fixare; *13* — bolţul fix; *14* — tije intermediară; *15* — şurub de fixare a bolţului; *16* — bolţul mobil; *17* — talpa de sprijin a bolţului; *18* — şurub de fixare a bolţului.

Aparatul descris permite cu o precizie practică destul de mare, să se determine toate variaţiile contracţiei şi dilatării oricărui metal, la temperaturi diferite începînd de la solidificare şi pînă la temperatura ambiantă.

Cu toate acestea, aparatul prezintă şi următoarele lipsuri: bolţurile verticale, precum şi căruciorul se încălzesc în timpul măsurării contracţiei, ceea ce desigur influenţează asupra măsurării; la fiecare turnare trebuie să se folosească alte bolţuri; nu întotdeauna se pot turna formele exact pînă la acelaşi nivel, ceea ce face ca probele să aibă greutăţi şi secţiuni diferite şi deci datele obţinute nu pot fi comparabile cu o precizie mare; contracţia şi dilatarea pro-

bei este frînată parţial prin frecarea acesteia de către pereţii formei ; nu înregistrează automat curbe de contracţie.

Dintre toate aceste lipsuri cea mai importantă, care poate duce la denaturarea rezultatelor obţinute, este încălzirea cărucioarelor, care, pe lîngă toate celelalte, îngreunează şi manipularea aparatului în cazul unor turnări repetate la intervale scurte.

A doua variantă a aparatului de determinare a contracţiei liniare libere este arătată în figura 2.

Principiul de funcţionare al aparatului este acelaşi ca la cel descris mai înainte, ceea ce diferă însă, este mecanismul de transmitere al mişcării. Acest mecanism se compune dintr-un

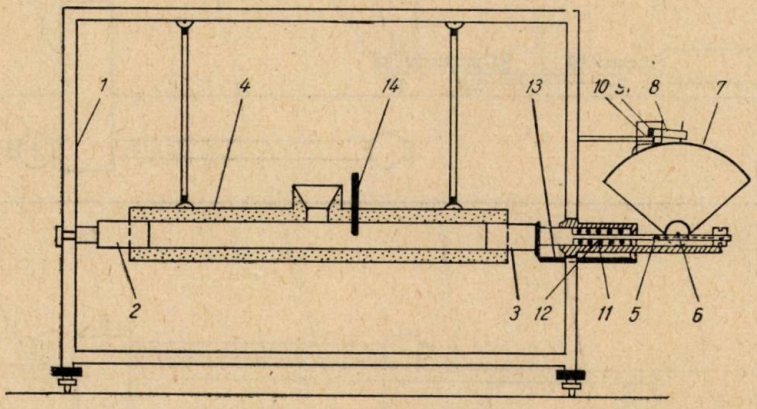


Fig. 3. — Schema aparatului de determinare a contracţiei liniare libere, tip 2.

1 — cadru metalic de sprijin ; *2* — dopul fix ; *3* — dopul mobil ; *4* — cutie de formare ; *5* — cremalieră ; *6* — ax dinţat ; *7* — secţor ; *8* — piuliţă cu creion ; *9* — şurub fără sfîrşit ; *10* — motoraş ; *11* — arc ; *12* — cilindrul de fixare al arcului ; *13* — piedică ; *14* — termocuplu.

şasiu de sprijin *10*, fixat în poziţie verticală pe două lame elastice *7*, care permit o oscilare în dreapta şi în stînga. Pe şasiu sînt montate şuruburile de bază *8* şi *11*, împreună cu şurubul de reglare *9* şi tija intermediară *14*, de care se fixează bolţul *16* prin şurubul *15*. Partea fixă a aparatului este compusă din suportul bolţului *4*, care culisează pe tija de sprijin *3*. Bolţul se fixează în talpa de sprijin *17* cu ajutorul şurubului *18*.

Faţă de prima variantă acest aparat prezintă următoarele avantaje : masa aparatului în ansamblu este mult micşorată ; este eliminată eroarea provenită din cauza riglei de control ; masa sistemului de transmitere a variaţiei contracţiei liniare este mult micşorată ; cantitatea de căldură absorbită fiind mai mică şi erorile vor fi mai mici ; sensibilitatea aparatului este mult mărită.

Totuşi şi acest aparat cu toate îmbunătăţirile aduse prezintă următoarele deficienţe : la fiecare turnare trebuie să se folosească bolţuri noi ; forma fiind deschisă nu vor rezulta totdeauna epruvete cu aceeaşi secţiune şi greutate ; necesită un timp mai mare de punere la punct înainte de întrebuinţare, decît celălalt aparat ; nu înregistrează automat curba de contracţie liniară ; nu permite practic folosirea formelor închise.

A treia variantă a aparatului de determinare a contracţiei liniare libere este arătată în figura 3.

Principiul de funcţionare al acestui aparat este diferit de al primelor două variante, în sensul că înregistrarea contracţiei se face cu ajutorul bolţurilor orizontale pe feţele terminale ale epruvetei.

Aparatul este alcătuit dintr-un cadru metalic *1*, pe care sînt montate două dopuri răcite cu apă, unul fix *2*, iar altul mobil *3*. Epruveta se toarnă în forma suspendată *4*. Dispozitivul de transmitere al contracţiei este compus dintr-o cremalieră *5*, care transmite mişcarea axului dinţat *6*, de care este fixat sectorul *7*. Înregistrarea automată a curbei de contracţie se face cu ajutorul sectorului *7*, care execută mişcarea pe ordonată şi al piuliţei cu creion *8*, care execută mişcarea pe abscisă, datorită şurubului fără sfîrşit *9* şi motoraşului *10*. Dopul mobil *3* este presat de epruvetă care este în curs de răcire, de arcul *11*, montat în cilindru *12*, fixat de cadrul metalic *1*. În poziţia iniţială, dopul comprimă arcul şi este ţinut în această stare de piedica *13*, pînă cînd epruveta a prins o coaje suficient de rezistentă, după care piedica se înlătură şi aparatul intră în funcţie. Temperatura se măsoară cu ajutorul unui termocuplu Pt - Pt.Rh a cărui sudură se introduce într-o capsulă de cuarţ *14*. Spre deosebire de celelalte două variante, aceasta, foloseşte epruvete închise, la fel ca în cazul pieselor turnate. Sensibilitatea aparatului, adică înregistrarea contracţiei liniare, începînd chiar cu prima pojghiţă solidificată, se poate regla funcţie de tăria arcului *11*.

În cazul acestui aparat cu bolţuri orizontale nu are loc dilatarea lor în timpul funcţionării şi frecarea epruvetei de formă este mai mică. În schimb aparatul este mai complicat în exploatare, iar forma se montează destul de greu înainte de turnare.

În toate cazurile forma practic nu frînează prea mult contracţia. În cazul determinării contracţiei frînate în locul modelului paralelipipedic se folosesc modele complicate (în formă de T, T etc.) corespunzător condiţiilor de cercetare.

DETERMINAREA VOLUMULUI DE RETASURI

Volumul de retasuri se determină cu ajutorul probelor conice turnate în miezuri sau forme uscate cu vîrful în jos. Dimensiunile conului şi a reţelei de turnare sînt arătate în figura 4. Amestecul de formare pentru miezuri a constat din 90% nisip de Aghireş, 5% ulei de in. Temperatura de uscare a miezurilor a fost aceeaşi, 250°C. În felul acesta permeabilitatea miezurilor poate fi considerată că a fost constantă. Forma a constat din două jumătăţi de miezuri, care după asamblare (cîte 6—7 perechi de miezuri asamblate cu ajutorul unei prese) erau gata de turnare. Pentru evitarea formării bavurii, jumătăţile de miez se încleiau pe planul lor de separaţie cu argilă şi cu un amestec de ulei de in şi grafit.

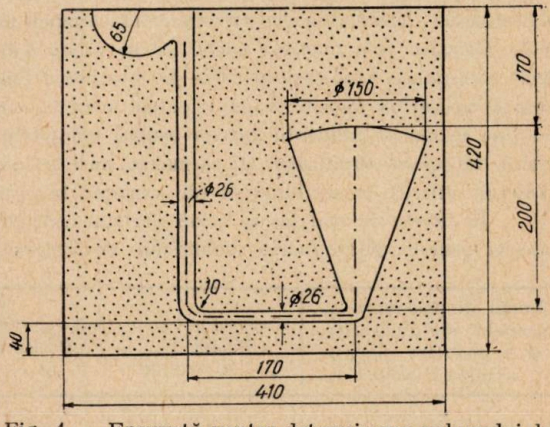


Fig. 4. — Epruvetă pentru determinarea volumului de retasuri.

Principiile care stau la baza alegerii acestei epruvete sînt următoarele : — secţiunea canalului de alimentare (viteza de turnare) permite umplerea formei, înainte de începerea solidificării fontei în epruveta conică (se înlătură presolidificarea) ; — nu s-au folosit răcitori, care să schimbe structura fontei în locul amplasării lor, schimbîndu-se astfel contracţia volumetrică ; — forma conică a epruvetei şi dimensiunile ei permit o solidificare dirijată a fontei turnate în formă, astfel că golul format

în timpul contracției de solidificare să apară ca macroretasură, și ca epruveta să aibă o structură cît mai densă, densitatea maximă asigurîndu-i-se în vîrful conului ; — nu s-a urmărit înlesnirea formării retasurii externe.

În legătură cu metoda de determinare a volumului de retasuri, în experiențele noastre s-a determinat volumul total de retasuri (externe, interne, sub formă de macro- și microretasuri), spre deosebire de celelalte metode care determină numai retasura exterioară. Considerăm că

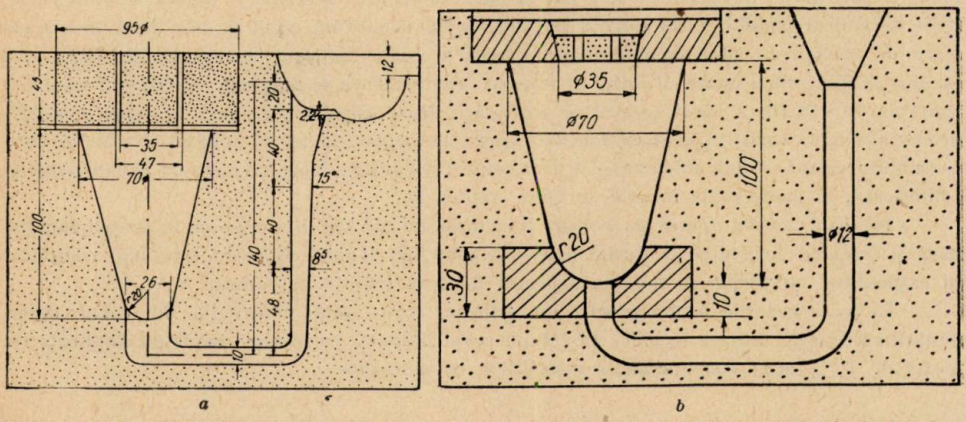


Fig. 5. — Epruvetă pentru determinarea retasurii exterioare la fontele cenușii (*a*) și albe (*b*).

folosind această metodă se poate determina volumul real de retasuri, valoarea căruia este foarte importantă pentru turnători.

Se poate ușor presupune că macroretasura exterioară obținută cu ajutorul unui alt tip de epruvete, (cele mai interesante sînt arătate în figura 5 *a* și 5 *b*), este totdeauna mai mică decît volumul real total de retasuri, întrucît microretasurile cu această metodă nu pot fi determinate. Considerăm că epruveta răcită la ambele părți (fig. 5 *b*) este mult mai puțin practică și pe deasupra prin folosirea cochilelor de răcire determină valori mult mai mari de răcire decît corespunde tendinței specifice de retasură a fontei. Dezavantajele metodei de determinare a retasurilor folosite în experiențele noastre, constau în aceea că ea este anevoioasă și nu ține seama de influența gazelor asupra volumului de retasuri, în cazul degajării lor din metal, în cursul solidificării. De asemenea, nu este concludentă în cazul cînd epruveta prezintă structuri diferite în secțiunile ei (de exemplu în cazul fontei maleabile modificate).

În tabela de mai jos se arată variația conținutului de grafit pe înălțimea unor conuri folosite pentru determinarea volumului de retasuri.

Locul de prelevare a probelor metalografice și a probelor pentru analiză chimică	C grafit, %			
	Proba 1 C + Si = 6,00	Proba 2 C + Si = 5,96	Proba 3 C + Si = 5,70	Proba 4 C + Si = 5,20
În partea de sus	3,70	3,30	3,30	2,45
În partea de mijloc	3,60	2,89	2,38	1,75
În partea de jos	3,70	3,02	2,50	1,62

Din tabelă se observă că în partea de sus a conurilor cantitatea de grafit este mai mare ; aceasta mai ales în cazul fontelor cu suma C + Si mai mică, sensibilă la viteza de răcire.

Metoda folosită de noi este deci concludentă numai pentru fontele care au o structură omogenă pe toată secțiunea epruvetei conice.

În cazul fontelor care prezintă structuri diferite pe înălțimea epruvetei se folosesc probe cubice cu muchia de 50—70 mm.

Determinarea volumului de retasuri s-a făcut pe baza greutății specifice adevărate și aparente a metalului turnat în formă. În acest scop după răcire epruveta a fost scoasă din formă și curățată, bavurile și rețeaua de turnare rupte, iar celelalte neregularități îndepărtate la polizor. Suprafața conurilor trebuie să fie netedă și fără asperități.

Se determină greutatea conului și volumul lui, prin cîntărirea acestuia în apă. Din partea de jos a conului (vîrf) unde metalul este cel mai compact se iau probe pentru determinarea greutății specifice. Cunoscîndu-se greutatea specifică se poate determina volumul ideal (volumul ocupat de metal în cazul cînd n-ar exista retasuri). Volumul de retasuri se determină după formula

$$\frac{V_{real} - V_{ideal}}{V_{real}} \times 100 = V_{ret}\ \%$$

unde

V_{real} = greutatea conului în aer minus greutatea conului în apă, cm^3;
V_{ideal} = greutatea conului/greutatea specifică, cm^3.

Dat fiind că se determină volumul ideal minim pe baza greutății specifice maxime, în experiențele noastre s-a deteminat astfel volumul maxim de retasuri, ceea ce este foarte necesar și important pentru proiectarea corectă, a tehnologiei de turnare a pieselor. Așadar, în felul acesta se determină volumul total de retasuri, fie de contracție macro- și microretasuri, fie sufluri, fie neetanșeități din masa metalică de bază, de orice natură ar fi ele.

În cazul experiențelor noastre nu s-a folosit răcirea superioară a conului (cu un răcitor) pentru a da posibilitatea degajării gazelor în timpul solidificării (drept canale de ventilație a servit planul de separație al jumătăților de miez).

În cazul cînd retasura este parțial la suprafață, atunci înainte de determinarea volumului real (cîntărirea conului în apă) se umple (retasura) cu plastilină a cărei greutate trebuie determinată. Ca o verificare a rezultatelor obținute la determinarea volumului de retasuri la fontele cenușii prin metoda descrisă mai sus, s-au secționat o serie de conuri după generatoare. În secțiunile respective s-au putut vedea macroretasurile concentrate ale căror volum au corespuns cu cel determinat inițial prin metoda descrisă.

DETERMINAREA GREUTĂȚII SPECIFICE

Determinarea greutății specifice s-a făcut pe probe cu dimensiuni de 10—35 mm. Cu cît probele sînt mai mici posibilitatea existenței unor defecte, incluziuni, mici retasuri este mai mică. Probele trebuie să fie prelevate din locurile cele mai compacte (partea inferioară a conului sau din alimentator). Probele nu trebuie să prezinte crăpături, fisuri, care denaturează foarte mult valorile obținute. Din acest motiv prelevarea probelor prin sfărîmare la fontele cenușii nu se recomandă, deoarece apar crăpături interne în care pătrunde apa.

Greutatea specifică s-a determinat cu ajutorul unei balanțe tip „Sibiu", puțin modificată. Talerele au fost înlocuite cu un plutitor ca la balanța Mohr-Westfal.

Încercările noastre arată că rezultatele determinării greutății specifice a fontelor cu ajutorul areometrului Nicholson și balanței Mohr-Westfal sînt imprecise, din cauza dimensiunilor relativ mari ale probelor de fontă.

La determinarea greutăţii specifice, este importantă grosimea firului, care susţine proba în apă (în cazul nostru diametrul firului a fost de 1 mm). Cufundarea a 2—3 cm de fir duce la diferenţa de 0,005 g practic insensibil. Cufundarea probelor s-a făcut în apă distilată.

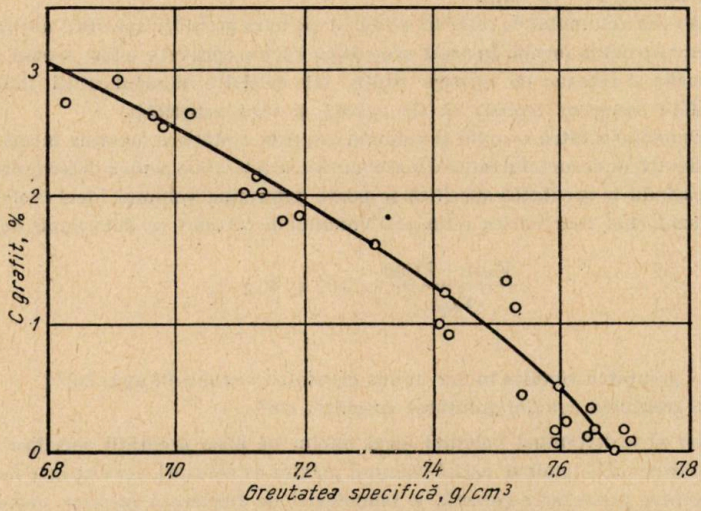


Fig. 6. — Variaţia greutăţii specifice, în funcţie de conţinutul de grafit din fonte.

În figura 6 se arată variaţia greutăţii specifice a fontelor în funcţie de conţinutul de grafit, structura masei metalice de bază variind corespunzător de la cea ledeburitică la cea feritoperlitică. Se vede că o dată cu creşterea conţinutului de grafit greutatea specifică se micşorează. Aceste date pot fi folosite pentru calcularea volumului de retasuri, prin aceasta determinînd numai structura fontelor cercetate.

BIBLIOGRAFIE

1, Большаков И. Ф., Литейное производство, 3, 16 (1954).
2, Чернобровкин В. П., Заводская лаборатория, 5, 622 (1955).

INFORMARE
ASUPRA CĂLĂTORIEI DE STUDII ÎN U.R.S.S.

Din însărcinarea Academiei R.P.R. și a conducerii Centrului de cercetări metalurgice, am efectuat între 30 iunie și 25 iulie 1958, o deplasare de studii în U.R.S.S., pentru documentare în problemele aliajelor cu proprietăți speciale : semiconductori, aliaje ușoare (cu baza de aluminiu) și aliaje rezistente la temperaturi înalte (cu titan).

Itinerariul a cuprins o serie de institute de cercetări și institute de învățămînt superior : **Institutul metalurgic „A. A. Baikov" și Institutul de Metale neferoase și aur : „Kalinin" din Moscova ; Uzinile de Aluminiu din Podolsk ; Institutul de Semiconductori și Institutul politehnic din Leningrad : Institutul de Fizica metalelor și Institutul de Metaloceramică și aliaje speciale din Kiev.**

La **Moscova**, obiectivul principal l-a constituit urmărirea lucrărilor de specialitate la **Institutul Metalurgic „*A. A. Baikov*" al Academiei de Științe U.R.S.S.** În afară de convorbirile avute cu savanții cu renume mondial : Acad. A. M. Samarin, prof. dr. D. A. Petrov, prof. dr. N. V. Grum-Grjimailo, dr. în științe tehnice D. V. Ignatov, am luat cunoștință de lucrările efectuate în laboratoarele de semiconductori și aliaje ușoare, metalurgia și chimia aliajelor metalice, metalografia electronică etc.

În directă specialitate am fost interesat de laboratoarele de semiconductori și aliaje ușoare, care constituie de fapt o secție remarcabilă a Institutului, condusă de prof. dr. în științe tehnice D. A. Petrov. El are numeroase lucrări originale în domeniul aliajelor complexe cu baza de aluminiu, al metalurgiei semiconductorilor, metode de obținere a monocristalelor de substanțe foarte pure. A participat la numeroase congrese și conferințe internaționale și numele său este citat adeseori în publicațiile din U.R.S.S., și din străinătate. Sub conducerea lui și a colaboratorilor săi M. S. Mirgalovskaia, N. H. Abrikosov, L. D. Dudkin, A. I. Potemkin se efectuează cercetări la un înalt nivel științific, aplicîndu-se cele mai moderne metode de studiu.

Se remarcă instalațiile pentru purificarea înaintată a metalelor prin metoda topirii zonale, pentru obținerea de monocristale prin tragere din topitură, executate după proiectele colectivului. Aceste monocristale de materiale semiconductoare ale căror proprietăți sînt studiate prin determinări electrice, magnetice, metalografice și roentgenografice, merg apoi la Institutele departamentale și în uzine cu care au o strînsă colaborare.

În laboratorul de semiconductori policristalini se lucrează la studiul fazelor intermetalice cu proprietăți semiconductoare și al influenței adaoselor de aliere, determinîndu-se caracterul donor (*n*) sau acceptor (*p*) al acestor elemente. Aliajele sînt elaborate atît prin topire și omogenizare în fiole vidate sau în argon, cît și prin presare la cald și sinterizare. Se determină proprietățile

electrice (rezistivitate, forță termoelectromotrice) de la temperatura azotului lichid pînă la temperaturi de cîteva sute de grade, conductibilitatea termică, efectul Hall, microstructura și microduritatea. Pentru sistemele binare și polinare încă nestudiate, se trasează diagramele de echilibru prin analiză termică și termodiferențială cu pirometrul Kurnakov, cu șase înregistrări simultane.

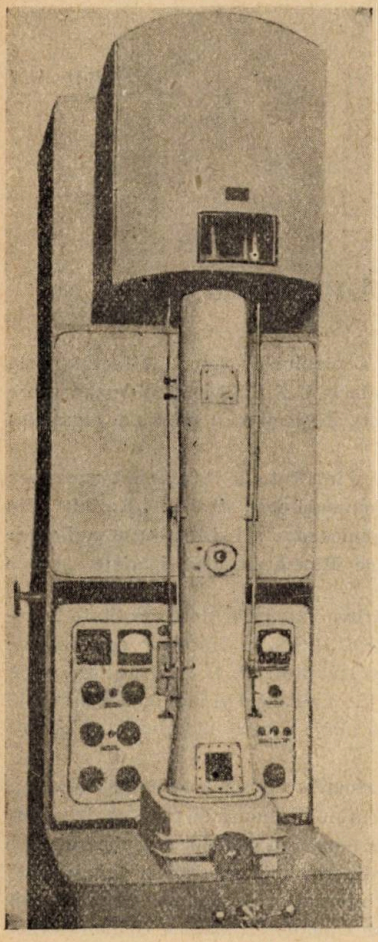


Fig. 1. a — Noul model de electronograf vertical, realizat la Institutul metalurgic „A. A. Baikov" și prezentat la Expoziția Unională din Moscova.

Se studiază de asemenea aliajele ușoare cu baza de aluminiu sau magneziu (N. N. Glagoleva, G. A. Korolkov, V. M. Glazov, Z. A. Sviderskaia, E. L. Scerbinina). Prin coroziune anodică, în electroliți convenabili aleși, se separă diferite faze din aceste aliaje, care apoi se studiază chimic și roentgenografic. De asemenea, se aplică metoda izotopilor radioactivi și prin înregistrarea autoradiografiei se urmărește modul de distribuție al anumitor impurități (în special fierul) în aliajele de aluminiu.

Laboratorul de metalurgia și chimia aliajelor metalice, condus de savantul N. V. Grum-Grjimailo și colaboratorii săi se ocupă cu problemele

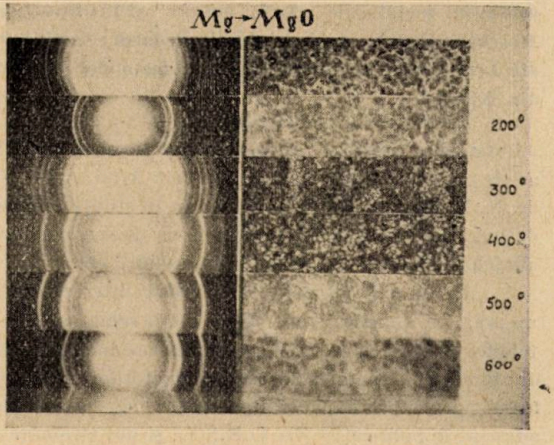


Fig. 1. b — Reproducerea comparativă a electronografiei și microfotografiei electronice a peliculei de oxid de magneziu care se formează pe suprafața magneziului metalic, încălzit la diferite temperaturi (după D. V. Ignatov).

aliajelor speciale de tipul soluțiilor solide, capabile să prezinte fenomene de ordonare sau durificare dispersă. Se efectuează măsurări de înaltă precizie de rezistivitate electrică, magnetorezistivitate, efect Hall, efect galvanomagnetic, asupra aliajelor în diferite condiții de concentrație, temperatură și tratament termic, completate prin analiză metalografică și roentgenostructurală. Cercetările experimentale sînt interpretate pe baza concepțiilor mecanicii cuantice și autorii aduc o serie de completări și noi teorii asupra naturii forțelor de coeziune din agre-

gatele metalice policristaline. Atrag atenția în special perfecționările aduse aparaturii de lucru pentru înregistrarea automată pe baza montajelor electronice.

Laboratorul de metalografie electronică se preocupă în special de studiul rezistenței la oxidare la temperaturi înalte, a aliajelor cu titan, niobiu, molibden, vanadiu, nichel, crom etc. Savantul D. V. I g n a t o v și colaboratorii săi sînt inventatorii unui nou model de electronograf vertical pentru studiul peliculelor de oxizi pe suprafața aliajelor (fig. 1a și b). Aplicînd metoda studiului electronografic și cu microscop electronic la măriri de aproximativ 70 000 ori, au reușit să stabilească o serie de legi fundamentale în aplicarea practică a acestor materiale rezistente la temperaturi înalte.

Toate lucrările valoroase ale institutului devin cunoscute în lumea științifică prin numeroasele publicații de specialitate sovietice, cît mai ales prin mult apreciata culegere : *Trudî Instituta Metallurghii imeni A. A. Baikova*, care apare periodic în editura Academiei de științe U.R.S.S. Coordonarea științifică este efectuată de secretarul științific al Institutului, cand. în științe tehnice D. V. E g o r o v, cu care am avut o serie de discuții prietenești în privința colaborării tehnico-științifice.

Institutul de Metale neferoase și aur „M. I. Kalinin" din Moscova pregătește cadre tinere de specialiști în domeniul vast al metalurgiei metalelor neferoase. Încadrat cu o serie de savanți cu renume mondial, între care : prof. F. M. L o s k u t o v, directorul Institutului, binecunoscut la noi prin lucrările asupra metalurgiei plumbului și zincului, prof. A. A. B o c i v a r, șeful catedrei de metalurgie fizică, prof. I. A. B e l e a e v, șeful catedrei de metale și aliaje ușoare, prof. M e e r s o n, șeful catedrei de metale rare, și alții, Institutul are un profil complex, organizat în cinci facultăți : cercetări geologice, mine, mecanică minieră, metalurgie extractivă, metalurgie prelucrătoare.

Datorită timpului redus nu am putut vizita decît catedra de metalurgie fizică, fiind în directă specialitate. Se remarcă sălile de cursuri și laboratoarele bine utilate cu toată aparatura necesară atît pentru lucrările cu studenții, cît și pentru cercetarea științifică. Laboratoarele sînt înzestrate cu numeroase microscoape metalografice de cel mai nou tip, cu microscoape electronice, laborator roentgenografic, sală de tratamente termice cu numeroase cuptoare electrice cu reglaj automat de temperatură, sală de încercări mecanice, analiză termică și dilatometrică, instalații de topire sau călire prin curenți de înaltă frecvență, cuptoare cu vid pînă la 3000° C, o bogată colecție de probe metalografice etc. Studenții și aspiranții catedrei au condiții optime pentru procesul de învățămînt.

Personalul catedrei efectuează numeroase cercetări științifice atît în legătură directă cu industria pentru îmbunătățirea procedeelor de tratament termic existente, cît și la un înalt nivel științific, deschizînd noi perspective cum este cazul cu studiul tratamentelor termice ciclice sau fluajului.

În împrejurimile Moscovei am vizitat **Uzinele de prelucrarea aluminiului din Podolsk.** Dotată cu un utilaj modern, în mare parte mecanizat, această întreprindere recuperează aluminiul secundar din deșeuri și elaborează o gamă întreagă de aliaje ușoare după prescripțiile GOST. În afară de aceasta, uzina mai are o secție de recuperarea plumbului și o secție de prepararea aliajelor pentru cuzineți. Laboratorul central este utilat cu aparate perfecționate de analiză spectrală, polarografică, fotocolorimetrică, cromatografică etc. Se remarcă secția de sortarea materialelor, dotată cu un separator magnetic de mare intensitate, cuptor de uscare rotativ, transportoare cu bandă, dispozitive automate pentru reglarea fluxului tehnologic. Secția de topire și elaborarea aliajelor avînd cuptoare basculante cu vacuum, încălzite prin inducție de joasă frecvență, pentru rafinarea termică a aluminiului, cuptoare cu cameră a căror funcționare este urmărită și reglată de la un tablou general de comandă. Toate agregatele termice sînt prevăzute cu înregistratoare automate de temperatură, analiza gazelor arse, presiune și debit de gaze și aer.

Turnarea se face continuu sau în lingotiere pe bandă mobilă. Impune de la prima vedere înalta tehnicitate a pregătirii inginerilor din uzină și productivitatea remarcabilă cu care lucrează agregatele metalurgice.

Institutul de Semiconductori din Leningrad, pendinte de Academia de Științe U.R.S.S., este condus de renumitul fizician A. F. I o f f e, unul din întemeietorii științei despre semiconductori, domeniu în care lucrează din anul 1905. Institutul cuprinde în prezent 16 secții — laboratoare specializate pe diferite probleme metalurgice, fizice și electronice, utilate cu aparatură perfecționată. Între acestea se remarcă : laboratorul pentru obținerea de substanțe semiconductoare condus de dr. în științe S m i l i o v, laboratorul de proprietăți electrice (prof. V. P. J u z e), laboratorul de proprietăți termice și termoelectrice (acad. A. F. I o f f e), laboratorul de proprietăți mecanice în pelicule subțiri (dr. A. R. R e g e l), laboratorul de analiză roentgenostructurală (prof. S m o l e n s k i), laboratorul de crioscopie (studiul semiconductorilor la temperatura heliului lichid), laboratorul de proprietăți fotoelectrice, laboratorul de iradiere prin fascicule corpusculare (prof. B i r e d o v), laboratorul de procese electronice în semiconductori etc.

Institutul este unul dintre cele mai renumite centre de studiu ale semiconductorilor din lume și întreține colaborare științifică cu numeroase institute de specialitate de peste hotare. Lucrările de cercetare sînt deschizătoare de perspective noi în domeniul teoriei și aplicațiilor practice ale semiconductorilor. Este suficient să citățm construcția termoelectrogeneratorilor și frigiderelor cu semiconductori, baterii solare, tranzistori, termistori, varistori etc.

De asemenea, s-au descoperit noi tipuri de materiale semiconductoare și s-au elaborat teorii privind interacțiunea electronilor din orbitele intermediare incomplete cu electronii de conductibilitate. Sînt remarcabile studiile asupra efectului Hall în cîmp alternativ, a feriților și materialelor segnettoelectrice, a fotoconductibilității la temperaturi foarte scăzute, a semiconductorilor cu rezistență neliniară, piezoelectricitatea etc.

Institutul editează o serie de publicații sau culegeri de lucrări cum sînt : *Semiconductorii în știință și tehnică*, *Semiconductorii*, care dezbat probleme de cel mai înalt nivel științific : proprietățile electrice și termoelectrice ale semiconductorilor, materiale segnetto- și piezoelectrice, fotorezistivitatea, semiconductori cu rezistență neliniară.

Atrage atenția îndeosebi aparatura electronică modernă pentru studiul semiconductorilor, agregatele pentru fabricarea heliului lichid, instalația pentru măsurarea componentei tenzorului susceptibilității magnetice a feriților în diapazonul undelor centimetrice, aparatul pentru încercarea termoelectrogeneratorilor, instalația pentru determinarea fotoconductibilității la temperatura heliului lichid. Multe din aceste aparate de construcție sovietică sînt unice în lume și permit măsurători cu un înalt grad de precizie care verifică experimental cele mai noi ipoteze științifice.

Tot în Leningrad am vizitat **Institutul politehnic**, cu o veche tradiție unde studiază peste 11 000 studenți în cele 8 facultăți : hidrotehnică, electromecanică, fizicomecanică, metalurgică, construcții de mașini electrice, construcții de mașini mecanice, radiotehnică, ingineri economiști.

Corpul didactic cuprinde aproximativ 1 960 specialiști, grupați în jurul celor peste 80 de catedre și laboratoare. Institutul are 3 catedre de metalurgie fizică și o catedră de teoria metalelor, la care a profesat regretatul savant I. I. F r e n k e l, în prezent denumită fizica metalelor, condusă de prof. D a v i d e n k o v. Catedrele de metalurgie fizică aparținînd facultăților de metalurgie, construcții de mașini și de radiotehnică sînt conduse de renumiții metalofizicieni sovietici prof. C a s c e n k o, prof. C o n t o r o v i c i și prof. L e b e d e v. În cadrul catedrei de metalurgie fizică de la facultatea de radiotehnică se predau noțiunile de bază asupra semiconductorilor, privind modul de obținere, proprietățile și influența impurităților și elementelor de aliere. Cunoștințele se completează prin cele predate la catedra de fizica semiconductorilor

unde se tratează aplicațiile în tehnică. Catedra de metalurgie fizică și tratamente termice de la facultatea de metalurgie, condusă de prof. Gascenko cuprinde mai multe cursuri care se predau în diferiți ani de studii, astfel: fizica metalelor, metalografie, tratamente termice, oțeluri aliate, aliaje speciale, metalurgia pulberilor. Catedra grupează aproximativ 12 laboratoare bine utilate care permit desfășurarea în condiții optime a procesului de învățămînt și a lucrărilor de cercetare științifică. Se remarcă instalațiile de polizare electrolitică, microscoape metalografice cu lumină ultravioletă, utilajul pentru încercări metalice, aparate pentru determinarea proprietăților electrice și magnetice ale metalelor, pentru studiul transformărilor de fază etc.

În orașul Kiev, am vizitat **Institutul de Metalofizică**, pendinte de Academia de Științe a R.S.S. Ucrainene, condus de prof. V. N. Gridnev, membru corespondent al Academiei de Științe.

Preocupările Institutului se axează pe probleme de fizica metalelor, urmărind studiul noilor aliaje, în special neferoase, studiul genezei structurilor cristaline și al transformărilor de fază. Institutul cuprinde 10 secții, o serie de ateliere, grupuri de proiectare și laboratoare anexe. Astfel sînt:

1. Secția de studiul metalelor în stare lichidă și a genezei structurilor cristaline condusă de regretatul savant Danilov, și în prezent de colaboratorii săi Lasko și Avidenko.
2. Secția de studiul transformărilor de fază, condusă de acad. Kurdiumov.
3. Secția de metalurgie fizică, condusă de acad. Svecernikov.
4. Secția de studiul difuziunii, prof. Gherțriken.
5. Analiză roentgenostructurală, prof. Borisov.
6. Secția de proprietăți electromagnetice, dr. Dehtiar.
7. Secția de studiul influenței ultrasunetelor asupra proceselor de cristalizare și transformări de fază în aliaje prof. Poloțki.
8. Secția de termofizica metalelor, prof. Gridnev.
9. Secția de teoria metalelor și aliajelor, prof. Smirnov.
10. Secția tehnologică, dr. Lesnik.

Institutul editează periodic publicația: *Probleme de fizica metalelor și metalurgie fizică* prin care se fac cunoscute cele mai importante realizări științifice.

Se remarcă cercetările asupra proceselor de cristalizare ale metalelor și aliajelor lichide subrăcite, influența impurităților, formarea centrelor de cristalizare, teoria modificării, obținerea de monocristale, studiul substructurii în mozaic și al poligonizării etc. Deosebit de interesante sînt cercetările începute de Danilov și continuate de colaboratorii săi asupra structurii metalelor în stare lichidă. Se folosește o instalație de raze X prevăzută cu un dispozitiv special pentru studiul metalelor lichide și o cameră de ionizare, dotată cu un contor de impulsuri care înregistrează grafic curbele de difracție.

Transformările de fază în stare solidă și în special transformarea martensitică și durificarea dispersă sînt urmărite pe baza analizei roentgenostructurale, completată prin măsurători de rezistivitate electrică, microduritate și caracteristici mecanice. Impune în special instalația pentru determinarea transformării martensitice pe cale termomagnetică, acționată de comenzi electronice și care permite cinematografierea microstructurii cu o viteză pînă la 2 000 imagini pe secundă. În figura 2 reproducem o parte din pelicula referitoare la transformarea martensitică la răcirea unui bronz cu beriliu.

Pe baza acestor experiențe de o mare valoare științifică, acad. Kurdiumov și colaboratorii săi au fundamentat o nouă teorie a transformării martensitice care este în curs de perfecționare.

Legile difuziei și autodifuziei sînt studiate pe baza izotopilor radioactivi într-o instalație automatizată și prevăzută cu toate măsurile de protecție.

Institutul de Metaloceramică și aliaje speciale al Academiei de Științe al R.S.S. Ucrainiene este condus de acad. I. N. Franțevici, director și de prof. dr. în științe tehnice G. V. Samsonov ca director adjunct. Institutul este unul din centrele principale ale metalurgiei pulberilor și aliajelor speciale din U.R.S.S. și întreține relații de colaborare științifică cu numeroase

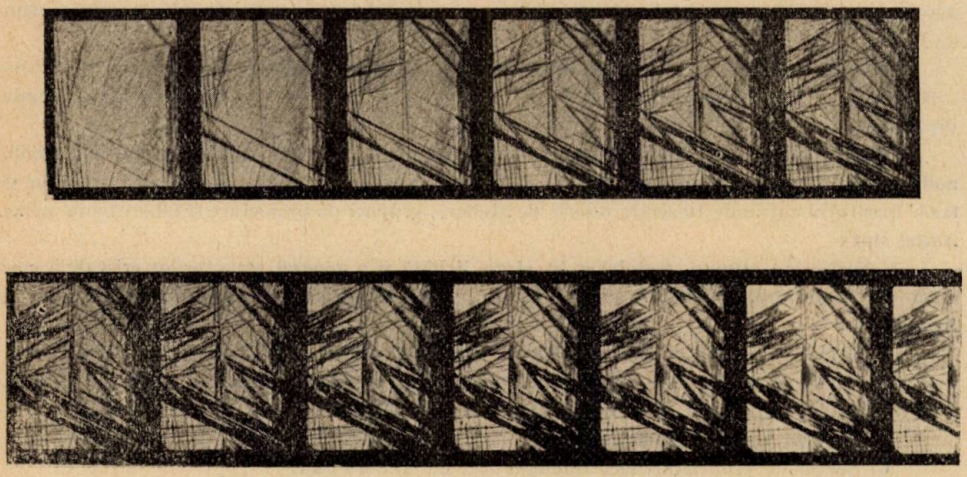


Fig. 2. — Imaginea cinematografică a transformării martensiticei, într-un aliaj cupru-beriliu (după acad. Kurdiumov și colaboratori de la Institutul de metalofizică-Kiev).

institute de peste hotare. Institutul cuprinde cinci secții principale de cercetare științifică și o secție direct productivă.

1. Secția tehnologică, condusă de I. M. Fedorcenko, membru corespondent al Acad. R.S.S.U., studiază metodele de preparare și caracteristicile materialelor sinterizate pentru piese de fricțiune, antifricțiune, laminarea pulberilór metalice, precum și aspectele teoretice ale mecanismului sinterizării pe baza teoriei difuziei superficiale.

2. Secția de cercetări fizice, condusă de acad. I. N. Franțevici, studiază contactele metaloceramice, obținerea pseudoaliajelor, materialele magnetice moi, precum și stabilitatea aliajelor la oxidare la temperaturi înalte sau rezistența la coroziune a îmbinărilor sudate. Deosebit de importanți sînt semiconductorii feromagnetici de tipul feriților (de zinc, cupru, magneziu, mangan, nichel, calciu) pentru circuitele electronice în automatizare, radiolocație și mașini electronice de calcul. Se efectuează cercetări cu ajutorul microscopului electronic pentru observarea transformărilor de fază în aliajele speciale.

3. Secția de studiu a compușilor greu fuzibili, condusă de prof. V. N. Eremenko se preocupă de problema cermeturilor (carburi sinterizate de titan, crom, molibden, wolfram) și de tensiunea superficială a metalelor greu fuzibile sau aliajelor de molibden, tantal, niobiu, crom, în fază lichidă.

4. Secția de cercetări mecanice, condusă de acad. G. S. Pisarenko, care elaborează noi metode de încercări mecanice ale materialelor metaloceramice și aliajelor speciale.

Se urmărește comportarea acestor materiale la oboseală, fluaj, stabilitate termică, sau solicitări complexe. Se lucrează în domeniul teoriei statistice a rezistenței la solicitări complexe, ținîndu-se seama de modulul Yong și de factorul dimensional.

5. Secția de materiale greu fuzibile, condusă de prof. dr. G. V. Samsonov, cercetează tehnologia de obținere, diagramele de echilibru termic și proprietățile fizice ale carburilor, nitrurilor, borurilor și siliciurilor de metale refractare : titan, zirconiu, hafniu, niobiu, tantal, ceriu, reniu etc. Prof. G. V. Samsonov și colaboratorii săi sînt autorii a numeroase studii la un înalt nivel științific asupra fazelor de pătrundere (interstițiale) cu proprietăți semiconductoare. Posedînd o aparatură modernă pentru realizarea reacțiilor în fază solidă, pentru presare și sinterizare la temperaturi foarte înalte în vid sau atmosferă inertă, pentru determinarea caracteristicilor electrice, magnetice și mecanice ale acestor piese, cercetările efectuate aduc o contribuție valoroasă în studiul acestor noi materiale pentru fotocatozi, surse de electroni în accelerator de particule sau radiolocație și radiorelee.

În secția industrială, pe baza proceselor tehnologice puse la punct de celelalte secții se obțin pe scară semiindustrială piese care se trimit direct în producție.

În institut lucrează numeroși academicieni, profesori, doctori și candidați în științe cu o înaltă calificare, care imprimă o autoritate deosebită în domeniul de specialitate. Organizînd numeroase conferințe și consfătuiri internaționale, precum și prin publicațiile care le editează, institutul s-a impus în întreaga lume științifică.

În această sumară expunere am trecut în revistă numai cîteva dintre aspectele studiilor și cercetărilor științifice efectuate în domeniul metalurgiei fizice și al semiconductorilor în Institutele sovietice pe care le-am vizitat. Peste tot impun înalta calificare științifică a cadrelor, sistemul de organizare, perfecțiunea aparaturii de lucru și minunatele realizări ale oamenilor de știință sovietici. Se poate afirma că ceea ce caracterizează munca științifică a oamenilor sovietici este pasiunea pentru adevărul științific și patriotismul fierbinte de a menține în orice domeniu știința sovietică pe primul loc în lume.

În convorbirile și în dările de seamă pe care le-am avut la aceste institute științifice am arătat eforturile pe care le depun specialiștii din Republica Populară Romînă și realizările noastre în cercetarea științifică. Am efectuat un schimb de publicații și extrase din revista noastră Studii și cercetări de metalurgie, din care multe lucrări le-au considerat ca fiind foarte valoroase. S-au arătat deosebit de interesați într-o colaborare mai strînsă și un schimb de experiență mai frecvent între Institutele noastre, atît printr-o corespondență regulată, cît și printr-un schimb de delegații științifice pe linia începută în acest an prin venirea tov. Reviakin (Institutul metalurgic „Baikov" din Moscova) și Cernobrovkin (Institutul metalurgic din Sverdlovsk) în luna aprilie la București și deplasarea noastră în U.R.S.S. Putem beneficia de tot sprijinul și ajutorul tovărășesc pentru a progresa mai intens în cercetările noastre științifice.

Au solicitat să trimitem articole pentru publicare în periodicele sovietice de specialitate și să participăm la conferințele și congresele internaționale pe care le organizează.

Această călătorie de studii în U.R.S.S. mi-a lăsat impresii de neuitat. Țin să mulțumesc și pe această cale tovarășilor sovietici pentru frumoasele realizări arătate. Cu forțe noi și cu o experiență științifică mai bogată voi căuta necontenit să-mi perfecționez măiestria și cunoștințele în cercetarea științifică pentru a aduce o contribuție efectivă în rezolvarea problemelor ce-mi revin din planul de cercetări științifice al Academiei R.P.R. și de a ajuta astfel construirea socialismului în patria noastră.

Marius Protopopescu

П. В. Гельд, О. А. Ессин, *Процессы высокотемпературного восстановления* (PROCESELE DE REDUCERE LA TEMPERUTURĂ ÎNALTĂ). ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО, СВЕРДЛОВСК, 1957, 646 pag.

În ultima vreme, atenţia fizico-chimiştilor a fost concentrată asupra studierii mecanismului şi cineticii reducerii indirecte a oxizilor de fier, nichel, cupru, mangan şi ai altor metale, oxizi relativ puţin stabili.

Prin aceste studii s-au creat generalizări fundamentale ca principiul transformărilor succesive al lui Baikov, sau teoria adsorbţio-autocatalitică a lui Ciufarov etc.

Mult mai puţin s-a studiat reducerea directă, mai ales a oxizilor greu reductibili de crom, calciu, siliciu şi ai altor elemente, care se deosebesc printr-o tensiune de disociaţie scăzută.

Acest lucru merită să fie subliniat cu atît mai mult cu cît, abia de puţin timp, procese bazîndu-se pe studii asemănătoare îşi găsesc o aplicaţie tot mai mare în industria feroaliajelor.

Lipsa din literatură a unei monografii privind problema de mai sus, a îngreunat dezvoltarea ramurii respective, favorizînd astfel imagini şi păreri false despre mecanismul care se dezvoltă în agregatele industriale.

În ultimii ani au fost efectuate lucrări importante atît din punct de vedere termodinamic, cît mai ales privind cinetica proceselor de reducere a oxizilor greu reductibili.

O serie de lucrări recente au dezvoltat şi concretizat părerile lui Baikov, Sokolov, Stark, asupra mecanismului reducerii directe.

Lucrările lui Körber, Samarin, Chipman au precizat caracterul termodinamic al alierii fierului cu siliciul sau cu alte elemente.

Pe baza materialului cules din literatură autorii cărţii recenzate au analizat în mod sistematic procesele menţionate atît din punct de vedere termodinamic cît şi al cineticii lor de reacţie.

Din numărul mare de oxizi greu reductibili, autorii au ales patru din cei mai importanţi şi mai des întîlniţi şi anume cei de crom, mangan, siliciu şi fosfor.

Fiecare dintre elementele menţionate este încadrat în cîte un capitol.

Capitolul 1 descrie cromul şi oxizii săi atît separaţi cît şi în stare de combinaţii. Se analizează influenţa şi comportarea acestora atît în fază solidă cît şi lichidă. Se foloseşte pe scară mare analiza termodiferenţială cu lămurirea fazelor intermediare ce au loc la diferitele transformări.

În prima parte se studiază sistemul $CrO_3 - Cr_2O_3$ care este mai bine cunoscut.

Despre oxidul superior de crom (CrO_3) s-a constatat că în procesul disociaţiei la 500 — 600° C formează o serie de oxizi intermediari. Caracterul şi natura produşilor disociaţiei parţiale a CrO_3 nu sînt încă suficient de clare. Din punct de vedere termodinamic, CrO_3 poate să se descompună

la temperaturi coborîte ; cu toate acestea se pare că din cauza greutăţii transformării cristalochimice la temperaturi coborîte această descompunere nu se produce.

O deosebită importanţă în metalurgie o are influenţa cromului şi mai ales a oxizilor săi, în fază lichidă. Un interes deosebit prezintă interacţiunea oţelurilor cu crom cu zgurile acide. Din studiul acestor interacţiuni rezultă formarea în zgurile acide a cromului bivalent, precum şi a influenţei acestuia asupra echilibrului cu zgura. Cu cît zgura este mai dezoxidată, cu atît se va găsi în ea o cantitate mai mare de Cr^{2+}. Iavoiski şi Dzemian care au analizat reacţia de reducere şi oxidare a cromului în procesul acid au tras concluzia că cea mai mare parte a cromului din zguri se găseşte în stare bivalentă. Se insistă de asemenea asupra punctului de topire precis a Cr şi Cr_2O_3 deoarece datele privind valoarea acestor puncte diferă de la un autor la altul.

Din rezultatele studiului procesului de reducere a cromului din oxizii săi cu ajutorul reducătorilor gazoşi (CO, H_2) rezultă că acest proces nu este realizabil din punct de vedere tehnologic. Randamentul reducătorului rămîne pentru toate temperaturile practice, foarte scăzut. De aceea, atît în cazul de faţă cît şi în cazul altor metale provenite din oxizii greu reductibili se foloseşte carbonul solid ca agent reducător.

În urma reducerii cu carbon se formează diferite carburi de crom. Din calcule rezultă că stabilitatea carburilor de crom creşte o dată cu creşterea temperaturii. Merită subliniat modul în care se interpretează procesul reducerii minereurilor de crom cu cocs pe măsura coborîrii în cuva furnalului. Reducerea se face intens în regiunea în care materialul se află în fază lichidă. Ferocromul ce se obţine are un conţinut bogat în carbon (4—8%). De aceea ferocromul, fără sau cu un conţinut scăzut de carbon, ce se foloseşte pe scară întinsă pentru alierea unor serii de oţeluri, se obţine în general prin metoda silico-termică.

Tot în procesul reducerii oxizilor amintiţi se analizează influenţa sărurilor asupra vitezei reducerii cromiţilor.

În capitolul II se analizează modul de reducere a oxizilor de mangan în fază solidă cu agenţi reducători gazoşi, cît şi a reducerii în fază lichidă cu carbon. Şi în acest caz formarea carburilor este inevitabilă. Aceasta creează condiţia obţinerii metalului carburat, din cuptoarele cu cuvă.

Greutatea decarburării manganului şi a aliajelor sale cu fierul este cauzată de faptul că, carbonul formează cu el complecşi stabili.

Pentru lămurirea tuturor fenomenelor ce intervin în aceste procese se face uz de diagrame şi calcule termodinamice.

Capitolul III analizează desfăşurarea proceselor de reducere a oxizilor de siliciu şi fosfor.

Se reţine în mod deosebit importanţa şi rolul SiO în procesele metalurgice. Astfel foarte mult timp s-a presupus că siliciul formează un singur oxid SiO_2. Din studiile ulterioare, semnalate în literatură astăzi se cunoaşte şi un suboxid, numit uneori monoxid.

Confirmarea existenţei monoxidului de siliciu în fază gazoasă, este dovedită de datele spectrale ale cîtorva cercetători. Trebuie de menţionat însă că sub 1500°C, SiO se descompune în siliciu şi bioxid de siliciu.

Acţiunea reducătoare a SiO a servit drept criteriu de folosire a acestuia la obţinerea metalelor care se reduc şi se volatilizează uşor. Cu studii de acest gen s-a preocupat autorul sovietic Hitrik şi alţii. O lămurire în acest domeniu a adus studierea proprietăţilor SiO în stare solidă.

Se tratează de asemenea comportarea siliciului în sistemul Fe-Si-C, Fe-Si-C-H_2 prezentîndu-se în acelaşi timp diagramele corespunzătoare, foarte utile în procesele metalurgiee.

Se descrie în continuare amănunţit acţiunea siliciului asupra bioxidului de siliciu.

Mecanismului şi cineticii procesului de reducere i se acordă un loc deosebit. Ca încheiere privind capitolul III destinat siliciului, problema obţinerii siliciului şi a aliajelor sale trebuie

să reţină atenţia nu numai a cercetătorilor dar şi a inginerilor din producţie. Autorii prezintă în acest capitol o serie de diagrame şi fotografii electrono-microscopice ajutînd la înţelegerea fenomenelor descrise.

Ultimul capitol, al IV-lea, tratează despre fosfor şi oxizii săi.

Se prezintă diagramele de stare a sistemelor $CaO-P_2O_5$; $CaO-P_2O_5-SiO_2$ precum şi a altor sisteme în care participă fosforul sub formă oxidică. Se face o analiză termodinamică a disociaţiei fosfaţilor de calciu, a reducerii acestora cu oxid de carbon, hidrogen sau carbon. Se subliniază condiţiile optime în care reducerea acestor combinaţii poate avea loc. De asemenea şi pentru fosfor se insistă în mod amănunţit asupra mecanismului reacţiei de reducere a oxidului său.

Ca încheiere subliniem aportul deosebit pe care îl aduce această carte în domeniul proceselor de reducere la temperaturi înalte. Credem că în ţara noastră ea va primi o apreciere deosebită ţinînd seama în deosebi de faptul că în prezent se pun şi la noi bazele unei industrii de feroaliaje.

M. Ispas

FRITZ TÖDT, *Korrosion und Korrosionschutz* (Coroziunea şi protecţia împotriva coroziunii). Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1955, 1102 pag.

Cartea lui Fritz Tödt reprezintă o nouă formulă de a prezenta în volum, într-un mod organizat şi sub o interpretare proprie imensul material experimental şi teoretic, acumulat în ultimii douăzeci de ani în domeniul coroziunii, şi protecţiei metalelor. Faţă de unele lucrări anterioare asemănătoare (ca cele ale lui Evans, Akimov Uhlig sau Speller) cartea lui Tödt oferă nu numai o informare mai amplă şi mai completă, ea fiind mai recentă decît toate cele citate mai sus, dar şi un mod interesant şi nou de îmbinare a materialului.

Fără să dea o prea mare amploare capitolelor destinate în exclusivitate aspectelor teoretice ale coroziunii F. Tödt nu le omite şi nici nu le subapreciază pe acestea, însă le prezintă în legătură directă cu diferitele cazuri particulare ale practicei. Astfel de exemplu variaţia potenţialelor şi polarizarea sînt tratate sub aspectul lor teoretic în capitolul despre fier unde ele sînt legate şi lămurite pe baza fenomenelor specifice acestui metal şi a aliajelor lui.

Tratatul lui F. Tödt cuprinde cinci părţi, fiecare fiind divizată în mai multe capitole care la rîndul lor cuprind cîteva subcapitole.

Partea întîi, *Generalităţi, coroziune intercristalină şi coroziune sub tensiune*, cuprinde 6 capitole, inegale ca volum şi importanţă şi anume : două capitole mai mici privitoare unul la aspecte economice legate de coroziune şi protecţie şi un altul la documentare. Capitolul al treilea reuneşte cîteva din aspectele fundamentale ale teoriei coroziunii metalelor. Acest capitol cuprinde doar 16 pagini, ceea ce se înţelege că ar fi cu totul insuficient dacă, aşa cum am mai arătat, problemele teoretice n-ar mai fi dezvoltate separat, în legătură cu diferitele aspecte ale tehnicii.

O extindere teoretică mai mare se dă problemei, foarte acută de altfel, a coroziunii intercristaline şi a celei sub tensiune (cap. IV). În afară de dezvoltarea propriu-zis teoretică a problemei, în acest capitol aproape totul este pus în legătură cu corodarea specifică a diferitelor tipuri de aliaje (oţeluri austenitice şi feritice, aliajele cuprului, nichelului, aluminiului, magneziului etc.). Se dă o dezvoltare destul de mare diferiţilor factori legaţi de natura mediului sau a aliajului care influenţează fenomenul precum şi metodelor de încercare şi de combatere a acestui tip particular de coroziune.

Partea a doua a cărţii, *Coroziunea diferitelor metale*, se ocupă de coroziunea diferitelor metale şi a aliajelor lor (fier, zinc, cupru, plumb, staniu, nichel, titan, zircon, tantal, argint, aur, platină, aluminiu, magneziu). Fiecare dintre aceste capitole este foarte dezvoltat cuprinzînd atît date teoretice (multe în special la fier) cît şi probleme legate de utilizarea industrială

a acestor metale sau aliaje. Şi aici se remarcă tendinţa de a fi prezentate mai dezvoltat unele probleme neîntîlnite în alte manuale, chiar dacă aceasta este uneori în dauna altora, foarte importante, dar pe care alte tratate le dezvoltă mai mult (de ex. un volum relativ mic de pagini —12 — este alocat oţelurilor înalt aliate şi în tot atîtea pagini se studiază coroziunea titanului).

În partea a treia, *Metode şi mijloace de protecţie împotriva coroziunii*, după ce sînt prezentate în două capitole aspecte ale teoriei protecţiei materialelor metalice, generalităţi despre toate modurile de acoperiri metalice, precum şi mijloacele de pregătire a suprafeţelor, sînt analizate mai amănunţit cîteva tipuri de protecţie printre care :

a) depunerile galvanice ;

b) acoperiri nemetalice (siliconi, combinaţii organice cu fluorul, lacuri, vopsele, cauciucuri). Această parte este foarte dezvoltată, ceea ce face ca lucrarea să fie deosebit de interesantă deoarece în alte tratate aceste probleme, deşi din ce în ce mai importante în tehnica nouă sînt analizate destul de sumar. Tot în această parte se vorbeşte şi despre metode şi mijloace de păstrare îndelungată a materialelor metalice.

Partea a patra a cărţii, *Coroziunea în diferite industrii*, cuprinde un material deosebit de interesant şi folositor. Sînt considerate cîteva tipuri importante de coroziune (după locul unde apar) cum ar fi : — coroziunea atmosferică, — acţiunea corozivă a apei reci şi calde, — coroziunea ţevilor, coroziunea în industria chimică, — coroziunea cazanelor cu aburi şi a condensatorilor, — coroziunea instalaţiilor termoenergetice, — coroziunea vapoarelor, — coroziunea în industria zahărului, — coroziunea în industria laptelui, — coroziunea în industria sodei, — coroziunea în industria electrotehnică.

După cum se vede sînt alese pentru a fi tratate domeniile cele mai importante ale industriei, iar materialul cuprins în aceste capitole, fără a fi inedit, nu se găseşte strîns în modul acesta suficient de aprofundat, în nici o altă lucrare.

Partea a cincea şi ultima tratează *Metode de încercare la coroziune*. Trebuie remarcat, că deşi nu sînt multe amănunte în ceea ce priveşte de exemplu aparatura de încercări, acest capitol, foarte important dealtminteri pentru cei din industrie şi din institutele de cercetări, este foarte complet, dînd răspunsuri oricăror tipuri de probleme (cum ar fi încercări ale acoperirilor metalice, ale mijloacelor de protecţie din lemn, ale acoperirilor neorganice sau organice etc.).

În sfîrşit, în anexă, cartea mai cuprinde un scurt istoric — pînă la 1900 — al evoluţiei teoriei coroziunii, precum şi un însemnat număr de tabele.

Cartea este tratată la un nivel ridicat, însă aşa cum am mai arătat, caracterul ei teoretic se îmbină în mod armonios cu cel practic. Lucrarea fără a intra în unele amănunte poate da răspunsuri precise tuturor inginerilor sau cercetătorilor ştiinţifici cărora li se pun probleme de coroziune şi protecţia metalelor ori cît de felurite ar fi ele.

Ca o trăsătură generală se poate remarca bogatul material grafic (diagrame şi fotografii) deosebit de interesant şi semnificativ, precum şi bibliografia foarte mare a fiecărui capitol.

O deficienţă a acestei bibliografii constă în aceea că nu foloseşte literatură sovietică cunoscută ca foarte bogată şi valoroasă în acest domeniu.

Irina Cornea

И.Н. Путилова, С.А. Балезин и В.П. Баранник, *Ингибиторы коррозии металлов* (Inhibitorii coroziunii metalelor), Госхимиздат, Москва, 1958, 184 pag.

Unul din mijloacele cele mai moderne de luptă contra coroziunii este folosirea inhibitorilor, substanţe chimice, a căror prezenţă în mediile agresive duce la frînarea sau încetinirea procesului de distrugere a metalelor.

Sînt numeroase lucrări ştiinţifice publicate în revistele de specialitate, care prezintă rezultatele unor încercări practice şi de laborator efectuate în diferite medii agresive cu o gamă întreagă de substanţe chimice ce prezintă o acţiune inhibitoare a coroziunii şi care cuprind de asemenea şi unele consideraţii teoretice.

Totuşi, dat fiind multiplele aspecte ale folosirii inhibitorilor de coroziune cît şi importanţa deosebită acordată în ultimii ani acesteia, s-a făcut simţită lipsa unei cărţi care să prezinte cît mai complet şi închegat toate aceste aspecte cît şi tratarea lor pe o bază teoretică ştiinţifică mai dezvoltată.

O lucrare de acest gen a apărut în U.R.S.S. în 1953, intitulată *Inhibitorii coroziunii în mediile neutre* de I. L. Rozenfeld — tradusă de I.D.T. pentru uz intern — care tratează numai cazul unui singur tip de mediu cu agresivitate chimică, cu o foarte largă răspîndire în practică.

Cartea *Inhibitorii coroziunii metalelor* de I. N. Putilova, S. A. Balezin şi V. P. Barannik apărută anul acesta în U.R.S.S., constituie un pas înainte în acest domeniu, prezentînd de astă dată problema folosirii inhibitorilor coroziunii în toată complexitatea ei.

Autorii acestei cărţi, care sînt vechi cercetători în domeniul coroziunii metalelor şi care au publicat numeroase lucrări dedicate problemei acţiunii inhibitorilor în procesele de coroziune, au deosebitul merit de a fi făcut o minuţioasă studiere şi triere a bogatului material ştiinţific existent, rezultînd o valoroasă lucrare originală de sinteză.

Cartea recenzată cuprinde 6 capitole şi o anexă.

Capitolele au fost dezvoltate diferit în funcţie de problemele cuprinse în ele, de importanţa lor practică, şi de materialul bibliografic existent. În acest sens, se remarcă tratarea mai amplă a problemelor cuprinse în capitolele I, II, III şi V.

În capitolul I *Clasificarea inhibitorilor şi acţiunea lor*, autorii fac o clasificare a inhibitorilor luînd drept criteriu, modul în care aceştia acţionează:

a) prin formarea unei pelicule protectoare, fie chiar monomoleculare, pe suprafaţa metalului;

b) prin diminuarea agresivităţii mediului în contact cu metalul;

c) prin formare de peliculă protectoare şi prin diminuarea agresivităţii mediului (acţiune combinată).

Clasificările anterioare ale inhibitorilor, după compoziţia lor chimică şi după caracterul acţiunii lor chimice sau electrochimice sînt considerate de autori ca necorespunzătoare, deoarece ele nu reflectă tocmai ceea ce este mai important, modul în care aceştia acţionează. Sînt tratate în continuare în acest capitol, influenţele pe care le exercită diverşi factori asupra acţiunii inhibitorilor precum sînt: concentraţia acestora în soluţii, temperatura şi circulaţia soluţiei. Foarte pe scurt se expune acţiunea amestecurilor de inhibitori şi stimulatori ai coroziunii.

Capitolul II, *Noţiuni despre mecanismul acţiunii protectoare a inhibitorilor*, are o deosebită importanţă prin aceea că prezintă interpretarea teoretică ştiinţifică a acţiunii inhibitorilor.

Astfel, acţiunea protectoare a inhibitorilor, care conform clasificării făcute de autori formează o peliculă protectoare pe suprafaţa metalului, este argumentată ştiinţific prin teoria adsorbţiei.

Pentru majoritatea inhibitorilor de coroziune în soluţii de acizi, teoria ştiinţifică cea mai convingătoare este cea a supratensiunii sau teoria acţiunii catodice şi anodice, conform căreia acţiunea inhibitoare se explică prin creşterea polarizării pe suprafaţa metalică respectivă.

De cele mai multe ori, acţiunea protectoare a inhibitorilor se manifestă prin pasivarea suprafeţei metalice, formarea unei pelicule protectoare greu solubile în mediul înconjurător. Ca

atare se observă în acest capitol o mai mare aprofundare a teoriei peliculare, aceasta fiind justificată şi de recentele cercetări în acest domeniu.

În capitolul III, *Inhibitorii coroziunii în soluţiile acide*, autorii prezintă o sinteză a cercetărilor efectuate cu diverşi inhibitori în principalele medii acide industriale, de acid sulfuric, clorhidric şi azotic însă dau foarte puţine indicaţii pentru cazul celorlalţi acizi anorganici şi organici ca : acid acetic, fosforic etc.

În două subcapitole sînt redate rezultatele studiilor întreprinse în special de cercetătorii sovietici asupra procesului de decapare al metalelor cu sau fără folosire de inhibitori.

Un interes deosebit prezintă ce de-al treilea subcapitol care tratează despre difuzia hidrogenului în metal la decaparea acidă, fapt care după cum se ştie, constituie o problemă dificilă pentru multe fabrici şi uzine ce execută astfel de operaţii.

Capitolul IV, *Inhibitorii coroziunii în soluţiile alcaline* conţine o succintă prezentare a coroziunii aluminiului, zincului şi fierului în medii alcaline de hidroxizi de sodiu şi de potasiu, precum şi încercările efectuate în Uniunea Sovietică de protejare a acestor metale prin folosirea de inhibitori .

Asupra materialului prezentat de către autorii acestei cărţi în capitolul V, *Inhibitorii coroziunii în apă, soluţii de săruri, inhibitorii coroziunii atmosferice*, putem face observaţia că el reuşeşte doar să informeze pe cititori în problema folosirii inhibitorilor de coroziune în apă şi soluţiei de săruri. O tratare mai completă din punct de vedere teoretic şi practic a acestei probleme este făcută de I. L. Rozenfeld în cartea sa mai sus-amintită.

Remarcabil este subcapitolul *Inhibitorii coroziunii atmosferici*, în care autorii fac o interesantă clasificare a lor şi prezintă cele mai noi teorii despre mecanismul acţiunii acestora.

Capitolul VI, *Inhibitorii coroziunii în mediile neapoase lichide*, cuprinde cîteva generalităţi despre folosirea inhibitorilor în medii lichide de substanţe organice : alcooli şi fenoli, derivaţi halogenaţi ai hidrocarburilor, soluţii benzolice de $AlCl_3$, diverse hidrocarburi.

Faţă de caracterul general al cărţii, anexa cu cele cinci exemple de folosire practică a inhibitorilor are se pare numai un scop ilustrativ (1. Întrebuinţarea adaosului de decapare C. M.; 2. curăţirea chimică a pieselor metalice de rugină folosindu-se inhibitorii; 3. întrebuinţarea acidului clorhidric pentru dizolvarea crustelor calcaroase din cazane; 4. curăţirea de rugină şi pasivarea metalelor cu ajutorul pastei; 5. protecţia metalelor faţă de coroziunea atmosferică cu ajutorul hîrtiei de ambalaj îmbibată cu inhibitori).

Deşi cartea *Inhibitorii coroziunii metalelor* are un volum redus (184 p.) totuşi, faţă de scopul propus de autori de a prezenta folosirea inhibitorilor de coroziune în toată complexitatea ei, se poate spune că ea reuşeşte să dea cititorului de specialitate interesat o informare completă asupra acestei probleme, informare care din păcate rămîne de natură mai mult teoretică.

La elaborarea acestei lucrări, autorii I. N. Putilova, S. A. Balezin şi V. P. Barannik au folosit un bogat material bibliografic. Cartea cuprinde un interesant material grafic, ilustrativ compus din 53 diagrame, 21 tabele şi 6 figuri.

Inhibitorii coroziunii metalelor este o carte care prezintă interes atît pentru inginerii din industria chimică şi a petrolului, din industria metalurgică şi din alte industrii, care au de rezolvat probleme dificile de coroziune a aparaturii şi instalaţiilor în contact cu diverse medii agresive, cît şi pentru cei care se ocupă de problema coroziunii metalelor în institute de cercetări, ca fiind, aşa cum am mai spus, o lucrare valoroasă de sinteză care poate fi folosită ca îndrumar teoretic şi practic.

Ştefan Zămîrcă

ROBERT D. NINIGER, Minerals for atomic energy (Minerale pentru energia atomică). D. Van Nostrand Company Inc. Princeton, New Jersey, 1956, 399 pag.

Datorită interesului mereu crescînd pentru energia atomică, se întreprind în toată lumea lucrări febrile de prospectare a subsolului, în vederea descoperirii de noi zăcăminte de minerale necesare construirii de pile atomice precum și în scopuri strategice. Cunoașterea mineralelor pentru energia atomică și a metodelor de prospectarea și identificarea acestora, constituie obiectul cărții de mai sus.

Autorul a reușit să alcătuiască o lucrare unitară care să cuprindă cunoștințele despre răspîndirea uraniului și a metodelor de căutare a mineralelor sale, precum și informații similare asupra altor două elemente legate de energia atomică—toriul și beriliul.

În prefața la ediția întîia a lucrării se arată că nu a fost scrisă numai pentru a ajuta și încuraja pe cei ce se ocupă cu materiile prime pentru energia atomică, dar și în scopul de a atrage noi oameni la lucrările de căutare a acestor materiale.

Cartea conține geologia mineralelor de uraniu, toriu și beriliu, răspîndirea lor în natură, aparatele și metodele de folosire ale acestora în explorarea și în evaluarea rezultatelor cercetărilor de teren.

Bogatul material este împărțit în trei părți principale, și se termină cu o anexă.

Prima parte intitulată *Ce să căutăm pentru a găsi uraniu, toriu și beriliu?* cuprinde descrierea mineralelor precum și a formațiunilor în care se găsesc deobicei. Se insistă în mod special asupra proprietăților fizice și chimice ale mineralelor, iar asupra zăcămintelor, problemă despre care s-au publicat multe lucrări, capitolul de față rezumă doar principiile privind geneza zăcămintelor și indicații asupra răspîndirii lor pe glob. Cele mai importante zăcăminte de uraniu, toriu și beriliu sînt descrise mai pe larg.

Partea a doua intitulată *Unde să căutăm?* cuprinde o privire de ansamblu asupra diferitelor regiuni unde s-au găsit minerale, precum și acele unde se bănuiește că ar putea să apară fomațiuni cu minerale pentru energia atomică. Se dau indicații foarte utile pentru prospectori asupra probabilității de a găsi minerale de uraniu în anumite formațiuni sau în exploatările anumitor metale neferoase cum ar fi Pb, Zn, Co, Cu, Ag, Ni, Bi. În continuare se dau definiții asupra regiunilor metalogenetice precum și a epocilor metalogenetice, și legată de ele probabilitatea găsirii zăcămintelor de uraniu, toriu sau beriliu.

Partea a treia intitulată *Cum să căutăm?* descrie aparatele și procedeele de prospectare. În acest scop autorul pornește de la patru considerații pe care se axează tratarea acestui capitol:

1. Pregătirea și echipamentul minim, precum și cunoașterea regulamentelor necesare pentru a începe lucrările de prospectare.

2. Cunoașterea și utilizarea aparatelor speciale pentru măsurarea radioactivității, care sînt unice atît pentru uraniu cît și pentru toriu.

3. Cunoașterea principiilor pentru determinarea importanței unei descoperiri făcute.

4. Indicații asupra ceea ce trebuie să facă cineva în momentul în care a descoperit un zăcămînt, precum și evaluarea lui.

Foarte interesant este capitolul despre radioactivitate și detectarea ei, unde sînt prezentate toate tipurile de detectoare de teren precum și modul lor de folosire în lucrările de prospecțiuni.

Evaluarea zăcămintelor precum și problema financiară, a pieții mineralelor pentru energia atomică, sînt ilustrate de exemple și date concrete.

La sfîrșitul capitolului se prezintă regulamentele privitoare la felul în care sînt organizate lucrările de prospecțiuni în special în S.U.A.

Anexele cuprind tabele de recunoaştere a mineralelor, clasificarea zăcămintelor de minereuri, procedee de încercare şi analiză rapidă, lista firmelor ce produc aparatură specială, precum şi a laboratoarelor de analize.

Problema identificării mineralelor ocupă un loc central în aceste anexe. Se descriu metodele de identificarea pe baza proprietăţilor fizice : duritate, fuzibilitate, urmă, ruptură, tenacitate precum şi metodele chimice rapide ce se pot folosi la faţa locului, cum sînt analiza la flacăra becului Bunsen, şi tehnica folosirii perlelor de borax şi săruri fosforoase. Pentru acestea din urmă se dă un tabel în culori de interpretarea rezultatelor.

În încheiere se prezintă legile ce reglementează prospecţiunile în S.U.A. şi alte cîteva state, precum şi o serie de alte informaţii şi adrese utile prospectorului.

Privită în ansamblu, lucrarea este bine proporţionată. Dacă la prima vedere se pare că autorul acordă prea multă atenţie descrierii zăcămintelor mai importante din lume, acest lucru este totuşi binevenit pentru demonstrarea teoriei regiunilor metalogenetice.

Subliniem ca un merit deosebit numărul mare de fotografii şi tabele, care ridică foarte mult valoarea practică a lucrării.

Încercînd să concentreze într-o formă sistematică şi uşor accesibilă chiar şi nespecialiştilor, toate cunoştinţele indispensabile prospectorului pentru minerale necesare energiei atomice, autorul renunţă la multe argumentări teoretice punînd accent foarte mare pe latura practică.

Cartea se adresează în special prospectorilor şi geologilor profesionişti şi amatori, dar poate servi la fel de bine şi inginerilor şi studenţilor de la institutele de specialitate înrudită.

A. Kathrein

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
CENTRUL DE CERCETĂRI METALURGICE

STUDII ŞI CERCETĂRI
DE
METALURGIE

Tomul III 1958

INDEX ALFABETIC

METALURGIE FIZICĂ	Nr.	Pag.
CORNEA I. şi ZĂMÎRCĂ ŞT., Influenţa tratamentului termic asupra rezistenţei la coroziune a tablelor subţiri de oţel inoxidabil 20—9 cu titan. I. Coroziunea în atmosferă la temperaturi ridicate . . .	1	19
CORNEA I. şi ZĂMÎRCĂ ŞT., Influenţa tratamentului termic asupra rezistenţei la coroziune a tablelor subţiri de oţel inoxidabil 20—9 cu titan. II. Coroziunea intercristalină	3	287
CORNEA I. şi ZĂMÎRCĂ ŞT., Influenţa deformării plastice asupra coroziunii fontelor cu grafit nodular laminate	4	451
DRĂGAN N. şi ROTENSTEIN B., Susceptibilitatea oţelului de construcţie aliat cu mangan la fragilitatea reversibilă de revenire în funcţie de condiţiile tratamentului termic	4	463
DULĂMIŢĂ T., DRIMER D. şi FOKT E., Cu privire la existenţa unei componente semiconductoare a proprietăţilor electrice, la unele aliaje rezistive de tipul soluţiilor solide	2	151
DUMITRESCU TR. şi colab., Fonte] silicioase antiacide cu grafit nodular	1	7
DUMITRESCU TR. şi colab., Studiu cu privirela influenţa aluminiului asupra microstructurii fontelor cu grafit lamelar şi cu grafit nodular	4	417
POPESCU N., Asupra unei fonte austenitice cu mangan, cu grafit nodular	1	33
ROTENSTEIN B. şi DRĂGAN N., Dependenţa susceptibilităţii oţelului la fragilitatea reversibilă de revenire, faţă de temperatura de austenitizare repetată	3	259
SOFRONI L. şi TODOROV R. P., Contribuţii la studiul formării retasurilor în fonte	2	131
SOFRONI L. TODOROV R. P. şi KOŞOVNIK G. I., Influenţa magneziului asupra contracţiei fontelor	3	295
SOFRONI L. şi COSNEANU C., Contribuţii la studiul procesului de contracţie al fontelor modificate	4	439

	Nr.	Pag.
METALURGIE EXTRACTIVĂ		
DASCĂLU SILVIA, Contribuţii la studiul influenţei procesului de elaborare asupra naturii şi conţinutului de incluziuni nemetalice din oţel	1	39
ISPAS M., Studiul reductibilităţii minereului de fier de Palazu Mare în atmosferă de gaz metan	3	307
LUPU AL., GRIGORIU L. şi RADU S., Studiul mecanismului şi cineticii oxidării sulfurii de zinc	4	477
NEGRESCU TRAIAN TR., Fundamentele de ordin structural şi termodinamic ale reacţiilor zgurilor metalurgice lichide	2	161
NIEDERKORN I., Studiul influenţei densităţii de curent la catod şi anod asupra randamentului de curent la electroliza topiturilor de criolit-alumină	3	319
METALURGIA PULBERILOR		
DOMŞA A. şi colab., Cercetări asupra elaborării pieselor de contact sinterizate pentru circuite electrice	4	491
PRELUCRAREA METALELOR PRIN DEFORMĂRI PLASTICE		
DRĂGAN I. şi colab., Contribuţii la determinarea unei metode pentru dimensionarea capselor de siguranţă la laminoare	4	505
FISCHGOLD R. şi DRĂGAN I., Cercetări privind stabilirea unei relaţii între calitatea materialului şi unghiul de prindere în laminare	3	345
MINEREURI ŞI MATERIALE AUXILIARE		
BOLGIU OVIDIU şi DUMITRESCU AURELIA, Contribuţii la studiul termic al mineralelor din roci. III. Analiza termodiferenţială a transformărilor cîtorva minerale şi a unor roci argiloase	2	203
BRANISKI AL., Cimenturi metalurgice de bariu	1	69
DOBRESCU L., Contribuţii la teoria concentrării substanţelor minerale utile prin zeţaj	4	517
PANDELESCU C., Cercetări în vederea aplicării metodei cu suspensii grele la preconcentrarea unui minereu de sulfuri complexe din R.P.R.	1	79
TOTOESCU D. şi STECLACI A., Încercări de valorificare asupra unor minereuri sărace de fier manganoase	1	53
METODE DE STUDIU PENTRU MATERIILE PRIME ŞI PRODUSELE METALURGICE		
BUZINCU J. şi PETRESCU M., Determinarea spectrografică cantitativă a germaniului şi indiului în minereuri	3	359
APLICAŢII ALE ENERGIEI ATOMICE		
KATHREIN A. şi colab., Aspecte noi în cercetarea structurii aliajelor prin metoda autoradiografică	3	371
DISCUŢII ŞI PROBLEME NOI ÎN METALURGIE		
KATHREIN A. şi colab., Consideraţii asupra oţelurilor cu azot	3	385

	Nr.	Pag.
FISCHGOLD R., Unele date noi privind intensificarea procesului de laminare	2	229
VANCI GH., Tehnica nouă în prepararea minereurilor în lumina consfătuirii organizată de Academia R.P.R. la Baia Mare (13—15 decembrie 1957)	2	233
NOTE		
CAZACU I. şi FECHETE AL., Cercetări cu privire la influenţa fosforului asupra proprietăţilor mecanice ale fontei cu grafit nodular	3	397
CORNEA I. şi KATHREIN A., Determinări ale proprietăţilor acoperirilor de nichel pe tablă de oţel	1	105
KATHREIN A., Cauzele ruperii unor palete de turbină	1	107
ISPAS M., MIHAIL ALEXANDROVICI PAVLOV	3	402
SOFRONI L. şi COSNEANU C., Metode de determinare a contracţiei fontelor	4	531
ROTENSTEIN B. şi DRĂGAN N., Defecte ale oţelului de osii pentru vehicule de cale ferată	1	106
INFORMAŢII		
CORNEA I., Dezvoltarea în U.R.S.S. a cercetărilor în domeniul coroziunii şi protecţiei metalelor	1	114
F. R., A 4-a consfătuire asupra bazelor fizico-chimice ale producţiei de oţel. Moscova 1957	1	113
PANDELESCU C., Participarea centrului de cercetări metalurgice la sesiunea de comunicări a Academiei R.P.R. din 26 şi 27 septembrie 1957	1	111
PROTOPOPESCU M., Informare asupra călătoriei de studii în U.R.S.S.	4	539
ROTENSTEIN B., Simpozionul de la combinatul metalurgic Reşiţa	1	112
ROTENSTEIN B., Sesiunea ştiinţifică de comunicări a tinerilor cercetători	3	405
RECENZII		
ГЕЛЬД П. В., ЕССИНО. А., Пноцессю высокотемпературного востановления (Procesele de reducere la tempartură înaltă). Государственное научно-техническое издательство лнтературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1957, 646 pag., de M. Ispas	4	547
ГУРЕВИЧ А. Е. и РОКОТИАН Е. С., Методы исследования прокатных станков (Metode de cercetare a laminoarelor) Металлургиздат., Москва, 1957, 494 pag., de R. Fischgold	1	122
LĂBUŞCĂ ELENA, *Introducere în metalurgia pulberilor*. Ed. Acad. R.P.R., Bucureşti, 1957, 290 pag., de Georgeta Dan	1	118
NINIGER ROBERT D., *Minerals for atomic energy* (Minerale pentru energia atomică). D. Van Nostrand Company INC, Princeton, New Jersey, 1956, 399 pag., de A. Kathrein	4	553
PIASKOWSKI JERZY, JANKOWSKI ALOJZY, *Żeliwo Sferoidalne* (Fonta nodulară). Panstwowe wydawnictwa techniczne, Warszawa, 1957, 232 pag., de L. Sofroni şi C. Cosneanu	3	408
ПУТИЛОВА И. Н., БАЛИЗИН К. А., БАРАНИК В. П., Ингибиторы коррозии металлов (Inhibitorii coroziunii metalelor) Госхимиздат, Москва, 1958, 184 pag., de Şt. Zămîrcă	4	550

	Nr.	Pag.
САМАРИН А. М., ПОЛЯКОВ А. И., НОВРИКИ Л. М., ГАРНИК Г. А., Применение вакуума в сталеплавильных процессах (Utilizarea vidului în procesele de topire a oţelului). Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, Москва, 1957, 102 pag., de P. Dumitraşcu şi M. Ispas	2	249
TÖDT FRITZ, *Korrosion und Korosionschutz* (Coroziunea şi protecţia împotriva coroziunii). Walter De Gruyter & Co., Berlin, 1955, 1102 pag. de I. Cornea	4	549
VASCENKO K. I., SOFRONI L., *Fonta cu grafit nodular*. Ed. tehnică, Bucureşti, 1957, 496 pag., de Traian Tr. Negrescu	3	407
WALLQUIST GUNAR, Исследование энергосиловых параметров при горячей прокатке металла (Cercetare asupra parametrilor energetici şi de forţă la laminarea la cald). Машгиз, Москва, 1957, 111 pag., de R. Fischgold	1	123
* * * Физико-химические основы производства стали (Bazele fizico-chimice ale elaborării oţelului). Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1957, 800 pag., de M. Ispas	1	117
* * * *Symposium on Powder Metallurgy* (Simpozion de metalurgia pulberilor). The Iron and Steel Institute, Londra, 1956, 390 pag., de P. Dumitraşcu	1	119

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ЦЕНТР МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МЕТАЛЛУРГИИ

Том III 1958

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ	№	Стр.
ДРЭГАН Н. и РОТЕНШТЕЙН Б., Чувствительность конструкционных марганцевых сталей к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от условий термообработки . . .	4	463
ДУЛАМИЦЭ Т., ДРИМЕР Д. и ФОКТ Е., О существовании полупроводниковой составляющей электрических свойств в некоторых сплавах типа твердых растворов, применяемых для электросопротивлепия	2	151
ДУМИТРЕСКУ Т. и сотрудники, Кремнеземлистые кислотоупорные чугуны с шаровидным графитом	1	7
ДУМИТРЕСКУ Т., и сотрудники, Исследование влияния алюминия на микроструктуру чугунов с пластинчатым и шаровидным графитом	4	417
КОРНЯ И. и ЗЭМЫРКЭ Ш., Влияние термической обработки на коррозиустойчивость тонкой жести из нержавеющей титансодержащей стали 20—9. I. Коррозия в атмосфере при повышенной температуре	1	19
КОРНЯ И. и ЗЭМЫРКЭ Ш., Влияние термической обработки на коррозийную стойкость жести из нержавеющей стали 20—9 с титаном. II. Межкристальная коррозия	3	287
КОРНЯ И. и ЗЭМЫРКЭ Ш., Влияние пластической деформации на коррозию прокатных чугунов с шаровидным графитом. . .	4	451
ПОПЕСКУ Н., Об аустенитном марганецсодержащем чугуне с шаровидным графитом	1	33
РОТЕНШТЕЙН БУЦУ и ДРЭГАН НИКОЛАЕ, Склонность стали к обратимой отпускной хрупкости в зависимости от температуры повторной аустенитизации	3	259
СОФРОНИ Л. и ТОДОРОВ Р. П., К вопросу об образовании усадочных раковин в чугунах	2	131
СОФРОНИ Л., ТОДОРОВ Р. П., и КОШОВНИК Г. И., Влияние магния на усадку чугунов	3	295
СОФРОНИ Л. и КОСНЯНУ К., К вопросу о процессе усадки модифицированных чугунов	4	439

	№	Стр.
ДОБЫВАЮЩАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
ДАСКЭЛУ СИЛЬВИЯ, К изучению влияния процесса варки на природу и содержание неметаллических включений в стали	1	39
ИСПАС М., Исследование восстановимости в атмосфере метана железной руды месторождения Палазу-Маре	3	307
ЛУПУ А., ГРИГОРИУ Л. и РАДУ С., Исследование механизма и кинетики оксидирования сульфида цинка	4	477
НЕГРЕСКУ ТРАЯН Т., Структурные и термодинамические основы реакций жидких металлургических шлаков	2	161
НИДЕРКОРН И., Изучение влияния катодной и анодной плотности тока на выход по току при электролизе криолит-глиноземных расплавов	3	319
ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ		
ДОМША А. и сотрудники. Исследование в области изготовления спекаемых контактных пластинок для электрических цепей	4	491
ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ		
ДРЭГАН И. и сотрудники, К вопросу об определении метода расчета предохранительных стаканов прокатных станов . . .	4	505
ФИШГОЛЬД Р. и ДРЭГАН И., Исследования по установлению зависимости между качеством материала и углом захвата при прокате	3	345
РУДЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ		
БОЛДЖИУ ОВИДИУ и ДУМИТРЕСКУ АУРЕЛИЯ, К термическому изучению минералов горных пород. III. Термодифференциальный анализ превращений некоторых минералов и глинистых пород	2	203
БРАНИСКИ А., Барийсодержащие металлургические цементы . .	1	69
ДОБРЕСКУ ЛУИДЖИ, К теории концентрации полезных минеральных веществ путем отсадки	4	517
ПАНДЕЛЕСКУ К., Исследование применения метода предварительного обогащения в тяжелых средах к руде с комплексными сульфидами PHP	1	79
ТОТОЕСКУ Д. и СТЕКЛАЧ А., К вопросу об использовании марганцевых руд с низким содержанием железа	1	53
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЯ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ		
БУЗИНКУ Ж. и ПЕТРЕСКУ М., Количественное спектрографическое определение германия и индия в рудах	3	359
ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ		
КАТРЕЙН А. и сотрудники, Новое в изучения структуры сплавов методом авторадиографии.	3	371

ДИСКУССИИ И НОВЫЕ ВОПРОСЫ В МЕТАЛЛУРГИИ	№	Стр.
КАТРЕЙН А. и сотрудники, Некоторые замечания относительно азотистых сталей	3	385
ВАНЧ Г., Современная техника рудообогащения в свете совещания, организованного Академией РНР в городе Бая-Маре (13—15 декабря 1957 г.)	2	233
ФИШГОЛЬД Р., Новые данные по усилению прокатного процесса	2	229
ЗАМЕТКИ		
ИСПАС М., М. А. Павлов	3	402
КАЗАКУ И. и ФЕКЕТЕ А., Исследование влияния фосфора на механические свойства чугуна с шаровидным графитом	3	397
КАТРЕЙН А., Причины поломки турбинных лопаток	1	107
КОРНЯ И. и КАТРЕЙН А., Определение свойств никелевых покрытий стального листа	1	105
РОТЕНШТЕЙН Б. и ДРЭГАН Н., Дефекты стали для осей железнодорожных вагонов	1	106
СОФРОНИ Л. и КОШНЯНУ К., Методы исследования определения усадки чугунов	4	531
ИНФОРМАЦИИ		
КОРНЯ И., Развитие исследований в области коррозии и защиты металлов от коррозии в СССР	1	114
ПАНДЕЛЕСКУ К., Участие центра металлургических исследований в сессии сообщений Академии РНР от 26 и 27 сентября 1957 года	1	111
ПРОТОПОПЕСКУ М., Сообщение относительно научной поездки в СССР	4	539
РОТЕНШТЕЙН Б., Симпозиум на Решицком металлокомбинате	1	112
РОТЕНШТЕЙН Б., Научная сессия докладов молодых исследователей	3	405
Ф. Р., 4-е совещание относительно физико-химических основ производства стали, Москва, 1957	1	113
РЕЦЕНЗИИ		
ВАЛЛКВИСТ ГУНАР, Исследование энергосиловых параметров при горячей прокатке металла, Машгиз, Москва, 1957, III стр. (*Р. Фишгольд*)	1	123
ВАШЧЕНКО К. И. и СОФРОНИ Л., Чугун с шаровидным графитом, Техническое издательство, Бухарест, 1957, 496 стр. (*Т. Траян Негреску*)	3	407
ГЕЛЬД П. В. и ЭССИН О. А., Процессы высокотемпературного восстановления, Государственное Научно-техническое издательство литературы по Черной и Цветной Металлургии, Москва, 1957, 646 стр. (*М. Испас*)	4	547
ГУРЕВИЧ А. Е. и РОКОТЬЯН Е. С., Методы исследования прокатных станков. Металлургиздат, Москва, 1957, 494 стр. (*Р. Фишгольд*)	1	122

	№	Стр.
ЛАБУШКА ЕЛЕНА, Введение в порошковую металлургию, Изд. Академии РНР, Бухарест, 1957, 290 стр. (*Джорджета Дан*)	1	118
NINIGER ROBERT D., Minerals for atomic energy. D. Van Nostrand Company INC, Princenton, New-Jersey, 1956, 399 стр. (*А. Катрейн*)	4	553
ПУТИЛОВА И. Н., БАЛИЗИН К. А., БАРАНИК В. А., Ингибиторы коррозии металлов, Госхимиздат, Москва, 1958, 184 стр. (*Ш. Зэмырка*)	4	550
PIASKOWSKI JERZKY, JANKOVSKI ALOJZY, Zeliwo Sferoidalne Pantwowe wydawnictwa techniczna. Warszawa. 1957, 232 стр. *Л. Софрони и К. Кошняну*)	3	408
САМАРИН А. М., ПОЛЯКОВ А. И., НОВРИКИ Л. М., ГАРНИК Г. А., Применение вакуума в сталеплавильных процессах. Государственное Научно-техническое издательство литературы по Черной и Цветной Металлургии, Москва, 1957, 102 стр. (*П. Думитреску и Испас*)	2	249
* * * Simpozium on Powder Metallurgy. The Iron and Steel Institute, London, 1956, 390 стр. *(П. Думитрашку)*	1	119
TÖDT FRITZ, Korrosion und Korosionschutz. Walter De Gruyter & Co., Berlin 1955, стр. *(И. Корня)*	4	549
* * * Физико-химические основы производства стали. Издательство Академии Наук СССР, Москва, 1957, 800 стр. (*М. Испас*)	1	117

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE
CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES

ÉTUDES ET RECHERCHES
DE
MÉTALLURGIE

Tome III 1958

INDEX ALPHABÉTIQUE

MÉTALLURGIE PHYSIQUE	N°	Page
CORNEA I. et ZĂMÎRCĂ ŞT., Influence du traitement thermique sur la résistance à la corrosion des tôles minces d'acier inoxydable 20—9, au titane. I. La corrosion dans l'atmosphère à des températures élevées	1	19
CORNEA I. et ZĂMÎRCĂ ŞT., Influence du traitement thermique sur la résistance à la corrosion des tôles minces en acier inoxydable 20—9 au titane. II. La corrosion intercristalline	3	287
CORNEA I. et ZĂMÎRCĂ ŞT., Influence de la déformation plastique sur la corrosion des fontes à graphite nodulaire laminées	4	451
DRĂGAN N. et ROTENSTEIN B., Susceptibilité de l'acier de construction allié au manganèse, à la fragilité réversible de revenu, en fonction des conditions du traitement thermique	4	463
DULĂMIŢĂ T., DRIMER D. et FOKT E., Sur l'existence d'une composante semi-conductrice des propriétés électriques, chez certains alliages résistifs du type des solutions solides	2	151
DUMITRESCU TR. et collab., Fontes siliceuses antiacides, à graphite nodulaire	1	7
DUMITRESCU TR. et collab., Etude de l'influence de l'aluminium sur la microstructure des fontes à graphite lamellaire et à graphite nodulaire	4	417
POPESCU N., Une fonte austénitique au manganèse, à graphite nodulaire	1	33
ROTENSTEIN B. et DRĂGAN N., Dépendance de la susceptibilité de l'acier à la fragilité réversible de revenu, de la température d'austénitisation répétée	3	259
SOFRONI L. et TODOROV R. P., Contribution à l'étude de la formation des retassures dans les fontes	2	131
SOFRONI L., TODOROV R. P. et KOŞOVNIK G. I., Influence du magnésium sur la contraction des fontes	3	295
SOFRONI L. et COŞNEANU C., Contribution à l'étude du processus de contraction des fontes modifiées	4	439

	Nº	Page
MÉTALLURGIE EXTRACTIVE		
DASCĂLU SILVIA, Contribution à l'étude de l'influence du processus d'élaboration sur la nature et la teneur en inclusions non métalliques de l'acier	1	39
ISPAS M., Etude de la réductibilité du minerai de fer de Palazu Mare, en atmosphère de méthane	3	307
LUPU AL., GRIGORIU L. et RADU S., Etude du mécanisme et de la cinétique de l'oxydation du sulfure de zinc	4	477
NEGRESCU TRAIAN TR., Les fondements, d'ordre structural et thermodynamique, des réactions des laitiers métallurgiques liquides	2	161
NIEDERKORN I., Etude de l'influence de la densité de courant à la cathode et à l'anode sur le rendement de courant lors de l'électrolyse des fusions cryolithe-alumine	3	319
MÉTALLURGIE DES POUDRES		
DOMŞA A. et collab., Recherches sur l'élaboration, par frittage, des pièces de contact pour les circuits électriques	4	491
TRAVAIL DES MÉTAUX PAR DÉFORMATIONS PLASTIQUES		
DRĂGAN I., et collab., Contribution à l'élaboration d'une méthode pour la détermination des dimensions des boîtes de sûreté des laminoirs	4	505
FISCHGOLD R. et DRĂGAN I., Recherches en vue d'établir une relation entre la qualité du matériel et l'angle d'accrochage au laminage	3	345
MINERAIS ET MATÉRIAUX AUXILIAIRES		
BOLGIU OVIDIU et DUMITRESCU AURELIA, Contribution à l'étude thermique des minéraux des roches. III. Analyse thermique différentielle des transformations de quelques minéraux et de certaines roches argileuses	2	203
BRANISKI AL., Ciments métallurgiques de baryum	1	69
DOBRESCU L., Contribution à la théorie de la concentration des substances minérales utiles par setzage	4	517
PANDELESCU C., Recherches en vue de l'application de la méthode de séparation en milieu dense à la préconcentration du minerai de sulfures complexes de R.P.Roumaine	1	79
TOTOESCU D. et STECLACI A., Essais de mise en valeur de certains minerais de fer pauvres manganésifères	1	55
MÉTHODES D'ÉTUDE POUR LES MATIÈRES PREMIÈRES ET LES PRODUITS MÉTALLURGIQUES		
BUZINCU J. et PETRESCU M., Détermination spectrographique quantitative du germanium et de l'indium dans les minerais	3	359
APPLICATIONS DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE		
KATHREIN A. et collab., Aspects nouveaux de l'étude de la structure des alliages à l'aide de l'autoradiographie	3	371